



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 7 : <b>C08J 7/04, C09D 5/04, B05D 7/04</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/08093</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05180</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 35 193.3      4. August 1998 (04.08.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HINTZE-BRÜNING, Horst [DE/DE]; Thomas-Mann-Weg 9, D-48165 Münster (DE). LASSMANN, Walter [DE/DE]; Hülsebrockstrasse 32, D-48165 Münster (DE). STEGEMANN, Klaus, Dieter [DE/DE]; Wielandstrasse 85, D-48165 Münster (DE). BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). ANTONIETTI, Markus [DE/DE]; Am Luchgraben, D-14558 Bergholz-Rehbrücke (DE).</p> <p>(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: FILM AND THE USE THEREOF FOR COATING SHAPED PARTS</p> <p>(54) Bezeichnung: FOLIE UND DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG VON FORMTEILEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one lacquer coat deposited thereon, whereby at least one layer is provided which is based on a powder lacquer or on a powder lacquer dispersion.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgetragene Lackschicht, wobei wenigstens eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

## Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer  
10 Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht.

Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilaussenteilen ist insbesondere durch Fortschritte in der Thermoverformung und in der Technik der „In Mold Decoration“ von Kunststoffformteilen von zunehmendem Interesse. (E. Bürkle in Kunststoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics  
15 International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Gießauf in Kunststoffe 87 (1997), 1262-1270).

Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht.  
20 Solche Folien sind beispielsweise als „In-Mold Surfacin Film“ von 3M/REXAM kommerziell erhältlich. In WO94/09983 und EP 361823 /AVERY DENNISO Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus PVdF / Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine  
25 Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis) sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen  
30 Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels ausreichender Extrudiergängigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus appliziert, was zu einer vorgegebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2. Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst

5 applizierten, unteren effektgebenden Schicht und damit Farbton- und  
Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus  
thermoplastischem Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch  
Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A.  
Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber  
10 aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw.  
benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verformen und Handling der  
Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher  
Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt  
werden.

15

In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen  
mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch  
ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit  
strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien  
20 nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren.

Das technische Problem besteht darin, die Folieneigenschaften im  
Ausgangszustand (auf der Rolle – nichtfließend, nichtklebrig, blockfrei) mit  
der notwendigen Thermoverformbarkeit der Folie während der Verarbeitung  
25 (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten  
Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die  
mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der  
Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien  
hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente  
30 Härtebarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung  
gebracht werden.

5 In WO96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter Härtung die untere Schicht.

10

Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer  
15 acrylcopolymeren Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis 120°C und einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von vorzugsweise 45000 bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitekette, das mit einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und einem Photoinitiator versehen ist.  
20

Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäßen Bestrahlung der applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die  
25 hohen Anforderungen, die an Automobilaussenteile gestellt werden. Zudem kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift vorgeschlagenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

30

In den Schriften DE 196 54 918 A1 sowie DE 196 28 966 C1 (DAIMLER BENZ) wird vorgeschlagen, einen Lackfilm auf dem Folienverbund teilzuhärten, der dann mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C,

5 insb. kleiner 30°C klebefrei zu verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei  
Temperaturen geringfügig oberhalb des Glaspunktes thermoverformt werden  
kann. Das dann folierte Fertigteil mit der o. g. Schicht wird dann mit  
elektromagnetischer Strahlung endgehärtet, um die Gebrauchseigenschaften  
sicherzustellen. Als Materialien für die so applizierte und verarbeitete  
10 Außenschicht (=Klarschicht) werden Phosphazene, Polyacrylate und  
Polyurethane als polymere „Bindemittel“ vorgeschlagen und beansprucht.  
Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht-  
bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren  
Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der  
15 Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehfähigkeit (Verformbarkeit) in  
einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt  
die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen  
physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu  
werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach  
20 sehr gering.

Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von  
Automobilaussenteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz  
halogener, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als  
25 blockfeste und nicht fließende wickelbare Rohware bevorratet werden  
können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und  
während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück – entweder  
vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit  
thermoplastischen Kunststoffen in einer Form – zu glatt verlaufenen Filmen  
30 vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und  
Effektpalette der bekannten OEM-Fahrzeuglacke) sowie deren  
Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der  
Automobilindustrie an OEM-Lacksysteme gleichkommen.

5

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

10

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.

15

Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis von Pulverlack oder einer Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie vorhanden sein. Demgemäß kann sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerfolienschicht, ggf. einem Füller, ggf. einem Flüssiglack, eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststoffolie ergeben.

20

Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

25

1. ggf. Kleberschicht, Trägerfolienschicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglackschicht, Pulverklarlackschicht, ggf. abziehbare Folie.

30

2. Abziehbare Folie, Pulverklarlackschicht, pigmentierte Flüssiglackschicht, ggf. Füller (Primer), und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie

- 5 Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell alle aus der Lackchemie bekannten organischen Polymere. Die Auswahl richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc.. Erfindungswesentlich sind die Anforderungen an das Schmelzverhalten der Teilchen und an die
- 10 Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien Vernetzung in der Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wäßrige Suspensionen von Polymerpulvern nach bekannten Verfahren erzeugt und verarbeitet.

Ein erfindungsgemäß einsetzbarer Pulverlack kann z. B. enthalten:

- 15 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis 45% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- b) Vernetzungsmittel,
- c) Ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie
- 20 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

Bevorzugt werden hierbei folgende Mengenverhältnisse:

- a) 60 – 80 Teile
- 25 b) 15 – 30 Teile
- c) 3 – 10 Teile

- Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverklarlack sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch
- 30 Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein



- 5 Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind z. B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379.

- Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe  
10 im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiel für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine  
15 Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säureamide, wie z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltolul, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z. B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B.  
20 Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

Die in den epoxidfunktionellen Bindemitteln eingesetzten epoxidfunktionellen Monomere sind vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether.

- 25 Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2000 bis 20000,  
30 vorzugsweise von 3000 bis 10000, und eine Glasübergangstemperatur (TG) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)).

- 5 Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

10

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben gegenüber reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

15

Als Vernetzer können verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht kommen. Ebenso sind Aminoplastharze z. B. Melamine, einsetzbar.

Im Prinzip kann jedes für transparente Decklacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen eingesetzt werden.

20

Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, besonders Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die

- 25 Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

- Als weitere Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül  
30 geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-disäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverklarlacke können ggf. noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als

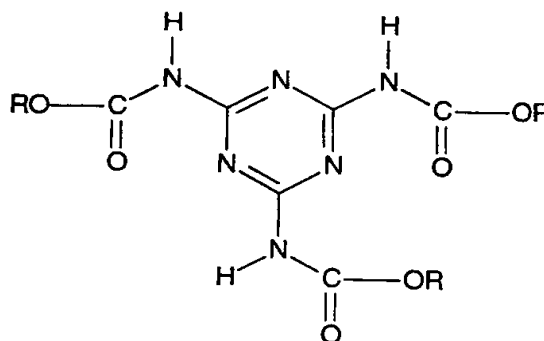
- 5 Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

10

Als Komponente (b) können auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4,939,213, der US-PS 5,084,541 und der EP 0 624 577 eingesetzt werden.

- 15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel



- 20 wobei R=Methyl, Butyl-,Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

- Die genannten Vernetzungsmittel können auch als Gemisch eines oder mehrerer der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Bei der Auswahl  
25 ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen

- 5 dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül  
10 enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in  
15 einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

20 Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Rißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

25 Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quarternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die  
30 Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.

5 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetra-  
butylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-  
10 Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-  
15 Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive  
20 enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl.  
25 z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

30

Der Pulverklarlack kann auch als wäßrige Dispersion vorliegen. Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen

- 5 Pulverlacks und eine wäßrige Komponente B. Besonders bevorzugt ist eine wäßrige Pulverklarlackdispersion enthaltend eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B, wobei Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend
- 10 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis 45%, vorzugsweise 25 bis 35% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- b) Vernetzungsmittel und
- c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie
- 15 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien
- und
- 20 Komponente B eine wäßrige Dispersion ist enthaltend
- a) wenigstens einen vorzugsweise nicht-ionischen Verdicker und
- b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe
- 25 Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel.

Bevorzugt werden hierbei erfindungsgemäß folgende Mengenverhältnisse für die Komponente A und B:

30

Komponente A

a) 60 – 80 Teile

b) 15 – 30 Teile

- 5 c) 3 – 10 Teile

Komponente B

- a) 20 – 50 Teile Komponente A  
b) 80 – 50 Teile Komponente B  
10 c) 1000 – 5000 Teile destilliertes Wasser

Die Dispersion enthält vorzugsweise 25 – 100 Teile Komponente A und 100 Teile Komponente B.

- 15 Bevorzugt werden erfindungsgemäß nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

- 20 aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und  
ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

- 25 Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z. B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

- 30 Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf.

5 alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, zur Verknüpfung der  
Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur  
Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben  
Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole  
und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder  
10 Aalkylresten sein können.

Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln  
zählen u. a. Polyurethane.

Diese können vorzugsweise aus

- 15 1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven  
Wasserstoffatomen,  
2. einem monofunktionalen Ether und  
3. einem Polyisocyanat  
bestehen.

20

Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein  
Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische  
davon. Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes  
Monomer eingesetzt werden.

25

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven  
Wasserstoffatomen,  
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion  
30 i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden  
Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und  
ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens  
zwei  
aktiven Hydroxylgruppen und  
35 3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.



5

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

10

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

15

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

20

Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

25

Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

30

Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden 55 bis 65 Gew.-%.

35

Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.

- 5 Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur  
10 Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

- 15 Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6 Gew.-%.

- 20 Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird schließlich ein monofunktionaler Polyether eingesetzt.

- 25 In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

- 30 In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine Reaktionsprodukt aus:

1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente mit  
35 wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei

- 5        Hydroxylgruppen,  
3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,  
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines  
monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender  
Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die  
10        wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen  
enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

1. einem Polyesterpolyol,  
15        2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,  
3. einem Polyisocyanat,  
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,  
5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.

- 20        Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen  
Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der  
Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige  
Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine  
Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

25

- Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen,  
vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind  
Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und  
Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A,  
30        Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und  
ähnliche Verbindungen.

- Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole  
sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole,  
35        vorzugsweise Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür

- 5 sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

- Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen.
- 10 Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4-Biphenylendiisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate,
- 15 Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

- Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4 Benzentriisocyanate und
- 20 Polymethylenpolyphenylisocyanate.

- Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.
- 25

- Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydroengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen
- 30 oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

- Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders
- 35 bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.

- 5 Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.
- 10 Das beschriebene Polyurethanprodukt kann mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melamin. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte Derivate
- 15 solcher Komponenten. Eine Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-,1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.
- 20 Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.
- 25 Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.
- 30 Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind
- 35 einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan- und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie

5 Phenylen-, p-Phenylen-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylenmethan, 2,4- oder 2,6-Tolylen oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin und 1,4-Xylylendiisocyanate in Betracht. Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-  
10 Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylendiisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4''-Triisocyanate, 1,3,5-Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2'-, 5,5'-Tetraisocyanate.

15 Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl 3,3,5-Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten  
20 sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B.  
25 Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim.

Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in der Polyurethandispersion in Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% vorhanden.

30 Das erhaltene Polyurethan kann in der Powderslurry mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch  
35 Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige

- 5 Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt  
10 und filtriert.

Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise unter 20  $\mu\text{m}$ . Besonders bevorzugt bei 3 bis 10  $\mu\text{m}$ . Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverklarlack-Dispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

15 Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der  
20 anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert. Abschließend werden nochmals  
25 in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb  
30 mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletzter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine  
35 Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und

- 5 Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich zwischen Folie und Pulverlackschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit  
10 existenten Lacksysteme.

Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet werden. Voraussetzung ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die  
15 Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorenggeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder eine Mischung aus Pigmenten.

Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel  
20 beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.

Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente  
25 jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phtalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobalddioxide, oder Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

30 Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren,



- 5 Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne  
10 Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien enthalten damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane,  
15 (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte und/oder polar modifizierte Polyolefine (z.B. gem. der EP 0 755 422) sowie anphiphile Blockpolymere in Betracht.

- 20 Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorengeht. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein  
25 Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

- Daneben kommen auch Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine in Betracht.  
30 Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.

- 5 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglackschicht sollte zwischen 15 und 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 50 und 100  $\mu\text{m}$  betragen.

Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack oder von Pulverlackdispersionen sollte zwischen 30 und 200  $\mu\text{m}$ ,  
10 vorzugsweise zwischen 50 und 100  $\mu\text{m}$  betragen.

Sofern die erfindungsgemäße mit den beschriebenen Lacken beschichtete Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür zusätzlich mit einer Füllerzusammensetzung lackiert werden soll, können  
15 vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Füllerzusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfindungsgemäß über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei  
20 Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten. Die  
25 Füllerzusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z.B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln bestehen.

Die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen können als Bindemittel  
30 beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerzusammen-

- 5 setzungen Aminoplastharze, wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die  
10 Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester,  
15 Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymere aus Acrylnitril, Styrol, Acrylestern (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind natürlich auch Blends verschiedener Thermoplate, z. B. aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm,  
20 vorzugsweise 10 bis 500 µm, höchst bevorzugt 20 bis 250 µm, betragen und richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934  
25 beschrieben.

Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen Pulverlacke oder Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststoffolie aufgetragen werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch  
30 für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien bevorzugt.

5

Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen. Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

10

Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, im unverarbeiteten Zustand der Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der Pulverklarlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung von Materialteilchen mit mittleren Durchmessern kleiner 50 µm, vorzugsweise kleiner 15 µm, besonders bevorzugt kleiner 10 µm auf die Folie oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks versehenen Folie zu applizieren. Die Materialteilchen haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C und sind soweit miteinander versintert (an den Berührungspunkten punktuell verklebt), daß die beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

20

Demgemäß liegen der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion vorzugsweise in gesinteter, teilvernetzter oder – im Falle der Pulverlackdispersion – getrockneter Form vorliegen.

25

Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontaktpunkten getrennt werden. Bei lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische, visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten. Da es sich in diesem Zustand noch um ein völlig unvernetztes Material handelt, können die Risse dann durch Zuführung thermischer Energie durch das zerfließende Material

30

- 5 geschlossen werden (beim Anwenden der Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilchen geschieht das vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse). In diesem Zustand kann dann auch die Endhärtung des Materials erfolgen. Diese kann wahlweise durch eine thermisch (katalysiert oder nicht) ablaufende
- 10 chemische Vernetzung erfolgen (bevorzugt Additionsreaktionen ohne nennenswerte Emissionen von z. B. Verkappungsagentien). Die thermische Vernetzung kann vorzugsweise bereits in der Spritzgußform erfolgen und/oder durch Einwirkung heißer Medien (z. B. Umluft) des fertig folierten Formteils. Im Ergebnis erhält man ausgehärtete Filme mit ausgezeichnetem
- 15 Appearance (Oberflächenglätte, Glanz) und sehr guten Gebrauchseigenschaften (entsprechend bekannter OEM-Klarschichttechnologien).
- 20 Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteilrohlinge, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z.B. Kühlschränken, Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche
- 25 aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatierung vorbehandelt sein.

Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die Oberfläche eines Formteilrohlinges, d.h. eines noch nicht verformten

30 Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.

- 5 Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z.B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnde Gruppen aufweisenden
- 10 Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

## 5 Ausführungsbeispiele

### 1. Herstellung des Acrylatharzes

21,1 Teile Xylol werden vorgelegt und auf 130°C erwärmt. Zu der Vorlage werden bei 130°C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter Initiator: 4,5 Teile TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) gemischt mit 4,86 Teilen Xylol und Monomere: 10,78 Teile Methylmethacrylat, 25,5 Teile n-Butylmethacrylat, 17,39 Teile Styrol und 23,95 Teile Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wird auf 180°C erwärmt und im Vakuum < 100 mbar das Lösemittel abgezogen.

#### 1.1. Herstellung des Pulverklarlacks

77,5 Teile Acrylatharz, 18,8 Teile Dodecandicarbonsäure (s. Härter), 2 Teile Tinuvin 1130 (UV-Absorber), 0,9 Teile Tinuvin 144 (HALS), 0,4 Teile Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und 0,4 Teile Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb abgesiebt.

#### 1.2. Herstellung der Dispersion

In 400 Teile entsalztes Wasser werden 0,6 Teile Troykyd D777 (Entschäumer), 0,6 Teile Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel), 0,06 Teile Surfinol TMN 6 (Netzmittel) und 16,5 Teile RM8 (Rohm & Haas, nichtionischer Assoziativ-Verdicker auf Polyurethanbasis) dispergiert. Dann werden in kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal 0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731 K, 0,06 Teile Surfinol TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert. Abschließend werden in

5        kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Das Material wird in einer Sandmühle 3,5 h gemahlen. Die abschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße beträgt 4 µm. Das Material wird durch einen 50 µm Filter filtriert und abschließend werden 0,05 % Byk 345 (Verlaufsmittel) zugesetzt .

10

### 1.3. Applikation der Dispersion

15        Die Slurry wird auf mit Wasserbasislack beschichteten Stahltafeln mittels einer Becherpistole appliziert. Das Blech wird 5 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 60°C abgelüftet. Anschließend wird bei einer Temperatur von 140°C das Blech 30 min. eingebrannt.

Bei 40 µm Schichtdicke wird ein hochglänzender Klarlack-Film mit MEK-Beständigkeit (> 100 Doppelhübe) hergestellt.

20

Der Klarlack-Film weist eine gute Schweißwasserbeständigkeit auf.

## 2. Herstellung einer mit Klarschichtmittel beschichteten Folie

### 25    2.1 Mit Polymer beschichtete Folie

30        Eine 400 µm dicke Folie aus Acrylnitri-Styrol-Acrylester-Copolymer (LURAN S 797, BASF AG) wird mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobilbeschichtungen (...) mittels Walzenauftrag beschichtet und durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40 bis 100°C und einer Aufenthaltsdauer von zwei Minuten so getrocknet, daß ein klebfreier Film ohne duroplastische Vernetzung vorliegt. Die Trockenfilmschichtdicke beträgt 50 µm. Auf die so erhaltene

35        Basisschicht wird die in 1.2 erhaltene Suspension durch



5 Walzenrakelauftrag beschichtet. Das Abdunsten des Wassers und das  
punktuelle Verkleben der getrockneten Polymerteilchen erfolgt beim  
zweiminütigen Passieren eines segmentierten Konvektionsofens  
dessen Luft einen Temperaturgradienten zwischen 50 und 100°C  
10 aufweist. Es resultiert eine blockfreie und nicht fließende Folie mit einer  
70 µm dicken, nichttransparenten, weißen Klarschicht, die wickelbar  
und lagerfähig ist.

## 2.2 Verformung und Aushärtung der Folie

15 Die Folie wird bei Raumtemperatur mit der unbeschichteten Seite über  
einen Zylinder gebogen. Die verformte Folie bleibt rissfrei  
(Zylinderdurchmesser  $\geq 10$  cm) oder weist zunehmend  
makroskopische Risse in der weißen Klarschicht auf  
(Zylinderdurchmesser  $< 10$  cm). Nach dreißigminütigem Aufenthalt in  
20 einem Umluftofen mit 150°C heißer Luft sind in jedem Fall alle Risse  
zugeflossen und man erhält eine glatt verlaufene, transparente  
Klarschicht ohne Fehlstellen, mit hohem Glanz ( $\geq 85$  Einheiten bei 20°  
Beobachtungswinkel und geringem Schleier ( $\leq 30$  Einheiten bei 20°  
Beobachtungswinkel)

## 2.3 Gebrauchseigenschaften der gehärteten Folie

25 Der Film wird durch 24-stündiges Einwirken von Benzin bei  
Raumtemperatur visuell im Erscheinungsbild nicht verändert. Auf  
Stahlblech applizierte Folienaufbauten weisen Beständigkeiten  
gegenüber Baumharz, Teer und 1proz. Schwefelsäure von  
30 typischerweise 38°C, 42°C bzw. 40°C auf (Temperatur des  
Gradientenofen, bei der Markierungen im Film sichtbar werden). Eine  
zehntägige Lagerung bei 40°C und 95% relative Luftfeuchte ergibt

- 5        keine visuelle Änderung des Films sowie keinen Haftungsverlust nach  
          einstündiger Regeneration der Filme an der Raumluft.

10

5

## Patentansprüche

- 10 1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine thermisch härtbare Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist
- 15 2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, aufweisen.
- 20 3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.
- 25 5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff, vorzugsweise ein thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein freitragender Lackfilm ist.
- 30 6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerzusammensetzung aufweist.

- 5     7.     Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.
- 10     -     8.     Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 500  $\mu\text{m}$  aufweist
- die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 50 bis 100  $\mu\text{m}$  aufweist und
- 15     -     die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 50 bis 100  $\mu\text{m}$  aufweist.
- 20     9.     Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Trägerschicht oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der Pulverlack angesintert oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine abziehbare Folie aufgebracht wird.
- 25     10.    Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 beschichtet sind.
- 30     11.    Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 aufgetragen wird und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung vorzugsweise durch Wärme zufuhr oder Strahlung erfolgt.

5

12. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten.



**PCT**

**NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)  
28 March 2000 (28.03.00)

International application No.  
PCT/EP99/05180

International filing date (day/month/year)  
21 July 1999 (21.07.99)

Applicant's or agent's file reference  
PAT 98131 PCT

Priority date (day/month/year)  
04 August 1998 (04.08.98)

Applicant

HINTZE-BRÜNING, Horst et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
24 February 2000 (24.02.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Form PCT/IB/331 (July 1992)

Authorized officer

Nestor Santesso

Telephone No.: (41-22) 338.83.38





M.H

# VERTRÜB ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>PAT98131PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/05180</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>21/07/1999</b>
	(Früheste) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>04/08/1998</b>
Anmelder  <b>BASF COATINGS AG et. al.</b>	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.



**Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3.



**Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

#### 6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05180

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J/04 C09D5/04 B05D7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1978-66293A XP002126311 & JP 53 091943 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 12 August 1978 (1978-08-12) abstract	1, 2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 047686 A (NIPPON PAINT CO LTD), 23 February 1999 (1999-02-23) abstract	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 1999

Date of mailing of the international search report

13/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/05180

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 251 546 A (GEN MOTORS CORP) 7 January 1988 (1988-01-07) cited in the application claims 1,11 -----	1
A	US 5 338 578 A (LEACH BURR L) 16 August 1994 (1994-08-16) claim 1 column 6, line 13 - line 17 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05180

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 53091943 A	12-08-1978	NONE	
JP 11047686 A	23-02-1999	NONE	
EP 0251546 A	07-01-1988	DE 3777258 A	16-04-1992
		JP 6088327 B	09-11-1994
		JP 63025020 A	02-02-1988
		US 4838973 A	13-06-1989
		US 4828637 A	09-05-1989
		US 4957802 A	18-09-1990
		US 4868030 A	19-09-1989
US 5338578 A	16-08-1994	NONE	



# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05180

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J7/04 C09D5/04 B05D7/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C09D B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 1978-66293A XP002126311 &amp; JP 53 091943 A (DAIHATSU MOTOR CO LTD), 12. August 1978 (1978-08-12) Zusammenfassung</p>	1,2
X	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) &amp; JP 11 047686 A (NIPPON PAINT CO LTD), 23. Februar 1999 (1999-02-23) Zusammenfassung</p>	1

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Dezember 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 251 546 A (GEN MOTORS CORP) 7. Januar 1988 (1988-01-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,11 -----	1
A	US 5 338 578 A (LEACH BURR L) 16. August 1994 (1994-08-16) Anspruch 1 Spalte 6, Zeile 13 - Zeile 17 -----	1



# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05180

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 53091943 A	12-08-1978	KEINE	
JP 11047686 A	23-02-1999	KEINE	
EP 0251546 A	07-01-1988	DE 3777258 A	16-04-1992
		JP 6088327 B	09-11-1994
		JP 63025020 A	02-02-1988
		US 4838973 A	13-06-1989
		US 4828637 A	09-05-1989
		US 4957802 A	18-09-1990
		US 4868030 A	19-09-1989
US 5338578 A	16-08-1994	KEINE	



PAT 98137 PCT  
BASF Coatings AG

JCO7 Rec'd PCT/PTQ  
July 13, 1999 1 JAN 2001

### Film and its use to coat moldings

The present invention relates to a film having at least one support layer and at least one coating  
5 layer.

The use of films to coat exterior automobile parts is of increasing interest owing in particular to progress in thermoforming and in the technology of the "in-mold decoration" of polymer moldings (E. Bürkle in  
10 Kunststoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics International 11 (1997), 33-34; G. Steinbichler and J. Gießauf in Kunststoffe 87 (1997), 1262-1270).

State of the art are multilayer films whose transparent layer comprises thermoplastic polymers,  
15 e.g., polyvinylidene fluoride (PVdF). Such films are available commercially, for example, as "in-mold surfacing film" from 3M/REXAM. WO 94/09983 and EP 361823 (AVERY DENNISON Corp.) describe multilayer films whose transparent layers comprise  
20 PVdF/polyacrylate blends and whose pigmented color layers based on PVdF or polyvinyl chloride are applied thereto directly or via a tie layer. Via an adhesive layer, these assemblies are applied to the molding to be provided with the film, after an optional support  
25 layer has been removed beforehand. Disadvantages of these films are the high halogen content of about 60% by weight (ecology and price) and also the inadequate service properties of the very soft transparent layers.

PAT 98137 PCT  
BASF Coatings AG

July 13, 1999

**Abstract**

The present invention relates to a film comprising at least one support layer and at least one coating layer applied thereon, wherein there is at least one layer based on a radiation-curable powder coating material or a radiation-curable powder coating dispersion.

Furthermore, lacking sufficient extrudability, the PVdF-based layers are preferably applied from organic solution, necessitating a predetermined coating sequence of 1. transparent layer, 2. base layer in  
5 order to prevent bleeding phenomena in the bottom, effect layer, which is applied first, which would otherwise cause changes in shade and effect. Also known are transparent layers of thermoplastic polymethyl methacrylate (PMMA), obtained preferably by coextrusion  
10 with the support layer and/or base layer (A. Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). However, because of the high glass transition temperature, these layers tend toward brittleness and/or require no processing windows for the  
15 deformation and handling of the films. Moreover, certain service properties of such layers do not meet the requirements imposed on high-grade transparent layers.

EP 251 546 describes a process for coating  
20 automobile parts with a coated film. The film comprises a colored coating material which has been cured thermally beforehand. In EP 361 351 this process is implemented with radiation-curable coating materials, in order not to deform the thermoplastic support films  
25 as a result of high temperatures.

The technical problem is to combine the film properties in the initial state (on the roll - nonflowing, nontacky, free from blocking) with the necessary thermoformability of the film during

processing (extensions of more than 100%) and the desired service properties of the article provided with the film (especially the mechanical strength and chemical resistance). To solve this problem, the patent  
5 literature describes approaches which produce and process films possessing latent curability in usually one layer, and in which the film, following its application, is cured to completion.

WO 96/10059 describes two-layer films which  
10 possess latent heat curability and are flowable in the melt, these films being used to seal metallic joints in automobile construction. On heating, the bottom layer expands and the top layer flows and, after curing, encloses the bottom layer.

15 The document DE 196 33 959 describes a process of radiation-induced curing of a protective layer which beforehand, as the outer layer of a preformed, multilayer decorative film, has been backsprayed in the injection mold with a thermoplastic. The resin  
20 composition of the protective layer in the uncured state comprises an acrylic copolymer main chain having a glass transition temperature of from 40 to 120°C and an average molecular weight (Mw) of preferably from 45 000 to 80 000 and also at least one (meth)acryloyl-  
25 functional side chain which is provided with an at least trifunctional crosslinker, containing (meth)-acryloyl groups, and a photoinitiator.

As a result of the high glass transition point and the comparatively low functionality of (meth)acryloyl

groups of the polymer in the protective layer, the service properties of the films obtained following inventive irradiation of the applied decorative film are inadequate to the stringent requirements imposed on automobile exterior parts. Moreover, because of the high molecular weights of the main polymer, application can be made only from organic solution. Furthermore, the high expectations which exist in automobile construction cannot be met with the single-layer solutions proposed in the document.

The documents DE 196 54 918 and DE 196 28 966 C1 propose partially curing a coating film on the film composite, which is then to be processed (i.e., rolled up) with a glass transition temperature of less than 40°C, in particular less than 30°C, without adhesion and can be thermoformed at temperatures slightly above the glass transition point. The finished part with the aforementioned layer, which has thus then been provided with a film, is subsequently subjected to final curing with electromagnetic radiation in order to ensure the service properties. Materials proposed and claimed for the exterior layer (i.e., transparent layer) applied and processed in this way include phosphazines, polyacrylates and polyurethanes as polymeric "binders". A disadvantage which may be mentioned for the solution described is that the uncured or part-cured film is intended to represent a continuous layer whose glass transition temperature is intended to lie within a

certain, very low temperature range in order to ensure simultaneously blocking resistance (absence of adhesion) and thermoformability. Accordingly, the solution represents a classic compromise between  
5 contradictory physical requirements (absence of adhesion, and stretchability). The degrees of freedom in the selection of suitable materials are therefore very low.

For the lamination of exterior automobile parts  
10 there is therefore a need for multilayer films which as far as possible can be produced without solvent and without using halogenated thermoplastic polymers, which can be stored as blocking-resistant, nonflowing, windable stock, which during processing can be  
15 thermoformed to give formings and which during or after application to the workpiece - either by vacuum-assisted lamination or by backspraying with thermoplastics in a mold - can be crosslinked to give smoothly leveled films, and whose appearance (shade and  
20 effect range of the known automotive coating materials) and service properties meet the present requirements of the automobile industry as regards coating systems.

It is an object of the present invention, therefore, to provide a film composite comprising a  
25 support layer and at least one coating layer applied thereon, which no longer has the problems indicated.

This object is achieved by the presence of at least one coating layer which is based on a radiation-



curable powder coating material or on a radiation-curable powder coating dispersion.

In accordance with the invention, the layer based on the powder coating material or the powder coating dispersion may be applied directly to the support layer. Preferably, a layer based on a liquid coating material is applied, on to which the powder coating material or the powder coating dispersion is coated. Additionally, a surface layer and also a removable cover film may be present. Accordingly, the invention results in a film composite comprising a support layer, an optional surface layer, an optional liquid coating layer, a layer based on a radiation-curable powder coating material or a radiation-curable powder coating dispersion, and an optional transparent polymer film.

For example, the following variants may also be considered:

1. Optional adhesive layer, support film layer, optional filler (primer), pigmented liquid coating layer, powder clearcoat layer, optional removable film.
2. Removable film, powder clearcoat layer, pigmented liquid coating layer, optional filler (primer) and/or adhesive, optional removable film.

Suitable materials for the layer based on a powder coating material are in principle all UV powder coating binders known from paint chemistry. The selection is guided by the requirements specific to the

application, examples being the weather resistance and UV stability, intrinsic color, etc. Essential to the invention are the requirements relating to the melting characteristics of the radiation-curable particles and to the ability for chemical, substantially emission-free crosslinking in the melt. Preferably, powder coating materials and aqueous suspensions of UV-curable polymer powders are produced and processed in accordance with known processes.

Preferred suitability is possessed by powder coating materials of the invention which are curable by means of ultraviolet radiation, infrared radiation or electron beams. UV radiation is particularly preferred. Suitable UV-curable powder coating materials are the binders known in accordance with the prior art. These include, for example:

- Unsaturated polymers of a wide variety of types, with 0.5-3.5 double bonds per molar weight 1 000, obtained by polymer-analogous reaction of polymers with unsaturated substances (DE 24 36 186).
- Polymethacrylates of low molecular weight (500-2 500) and narrow distribution, obtained by anionic polymerization and functionalized by polymer-analogous reaction with double bonds (US 4,064,161).
- Blends of solid epoxy acrylates by reaction of diepoxy resins with acrylic acid and partially crystalline solid polyester acrylates from

carboxyl-terminated polyester by reaction with glycidyl acrylates (US 4,129,488).

- Unsaturated polyurethane acrylates with melting range of 50-180°C (EP 410 242).
- 5 - Blends with unsaturated polyurethane acrylates with unsaturated crystalline polyesters for improving the blocking resistance (EP 585 742).
- Blends of unsaturated polyesters or polyacrylates with polyurethane vinyl ether (EP 636 669).
- 10 - Functional polyacrylates of olefinically unsaturated monomers by reaction of functionally complementary polyacrylates (EP 650 978).
- Embodiment of EP 650 978 in which the base polymers are prepared in a high-temperature polymerization (EP 650 985).
- 15 - Double-bond-free polyacrylates are crosslinked by way of H transfer on to photochemically excited, copolymeric photoinitiators of Norrish type II (DE 44 13 436).
- 20 - Double-bond-free polyacrylates with dihydrodicyclopentadienol acrylate are crosslinked by way of H transfer onto photochemically excited, copolymeric photoinitiators of Norrish type II (DE 196 00 147).

25       The powder coating material may comprise one or more of the abovementioned substances. It may be prepared by the methods specified there, although the inventive selection of powder coating materials is not restricted to substances from these documents. The

material particles of the powder coating materials used in accordance with the invention preferably have a melting point of from 50 to 150°C, preferably from 70 to 120°C.

5           To initiate the radiation curing reaction, the powder coating materials may comprise the known UV initiators and coinitiators (Norrish types I and II). The photoinitiators required for UV crosslinking are generally present in the powder coating materials and  
10 are generally selected from the substances known from the prior art. However, the polymers may also be self-crosslinking without external initiators under UV light; examples of such UV-curable polymers are given, for example, in US 5,558,911 or DE 196 00 147 A1 or  
15 DE 197 01 124. Without added photoinitiators, polymers according to DE 44 13 436 are UV-curable. Particularly effective crosslinked films are given by the mixtures of unsaturated polymers and polymers according to DE 44 13 436 with a particularly high proportion of  
20 photochemically excitable, copolymeric photoinitiators of Norrish type II, which in that case act as polymeric photoinitiators.

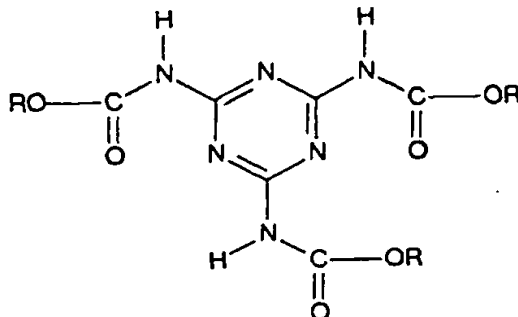
The powder coating materials may comprise homogeneous binders or blends of different binders, in which case  
25 not all of the constituents need be UV-crosslinkable. It may also be advantageous to use UV-curable binders in combination with thermally curable binders, in which case interpenetrating networks are formed which have particularly advantageous film properties.

Accordingly, the powder coating materials used in accordance with the invention may additionally comprise crosslinkers, so that the photochemical curing may be supplemented by thermal crosslinking.

5           Suitable crosslinkers are carboxylic acids, especially saturated, straight-chain, aliphatic dicarboxylic acids having 3 to 20 carbon atoms in the molecule. Very particular preference is given to the use of dodecane-1,12-dicarboxylic acid. To modify the  
10 properties of the finished powder clearcoat materials it is possible, if desired, to use other carboxyl-containing crosslinkers. Examples that may be mentioned include saturated branched or unsaturated straight-chain dicarboxylic and polycarboxylic acids, and also  
15 polymers containing carboxyl groups.

Also suitable are powder clearcoat materials which comprise an epoxy-functional crosslinker and an acid-functional binder.

A further example comprises tris(alkoxy-  
20 carbonylamino)triazines in accordance with US-A 4,939,213, US-A 5,084,541 and EP 0 624 577. These are tris(alkoxycarbonylamino)triazines of the formula



where R = methyl, butyl, ethylhexyl groups. Derivatives of these compounds may also be used.

Preference is given to the methyl/butyl mixed esters. These have the advantage over the plain methyl  
5 esters of better solubility in polymer melts, and butyl/ethylhexyl mixed esters. The straight butyl esters are also preferred in accordance with the invention.

In accordance with the invention, the  
10 tris(alkoxycarbonylamino)triazines and their derivatives may also be used in a mixture of conventional crosslinking agents (component C). Particularly suitable in this context are blocked polyisocyanates different from the tris(alkoxycarbonyl-  
15 amino)triazines.

It is likewise possible to use amino resins, e.g., melamine resins. Such resins are well known to the skilled worker and are offered by many companies as commercial products. Amino resins are condensation  
20 products of aldehydes, especially formaldehyde, and, for example, urea, melamine, guanamine and benzoguanamine. The amino resins contain alcohol groups, preferably methylol groups, which in generally have been fully or partially etherified with alcohols.  
25 Otherwise, all other suitable crosslinking agents known from the prior art may be considered. When making the selection it should, however, be ensured that no significant condensation products are formed during the subsequent thermal steps unless they are able to escape

(e.g., in the injection mold or below a protective film).

Examples of suitable acid-functional binders are acidic polyacrylate resins which can be prepared by  
5 copolymerizing at least one ethylenically unsaturated monomer containing at least one acid group in the molecule with at least one further ethylenically unsaturated monomer containing no acid group in the molecule.

10 The binder containing epoxy groups and the crosslinker containing carboxyl groups, or, respectively, the carboxyl binder and epoxy crosslinker, are normally used in an amount such that there are from 0.5 to 1.5, preferably from 0.75 to  
15 1.25, equivalents of carboxyl groups per equivalent of epoxy groups. The amount of carboxyl groups present can be determined by titration with an alcoholic KOH solution.

In accordance with the invention, the binder  
20 may comprise vinylaromatic compounds, especially styrene. In order to limit the risk of cracking, the amount is preferably not more than 35% by weight. From 10 to 25% by weight is preferred.

If desired, the solid powder coating materials  
25 may comprise one or more suitable catalysts for the curing. Suitable catalysts are phosphonium salts of organic or inorganic acids, quaternary ammonium compounds, amines, imidazole and imidazole derivatives. The catalysts are generally used in proportions of from

0.001% by weight to about 2% by weight, based on the overall weight of the epoxy resin and the crosslinking agent.

Examples of suitable phosphonium catalysts are  
5 ethyltriphenylphosphonium iodide, ethyltriphenylphosphonium chloride, ethyltriphenylphosphonium thiocyanate, ethyltriphenylphosphonium acetate-acetic acid complex, tetrabutylphosphonium iodide, tetrabutylphosphonium bromide and tetrabutylphosphonium acetate-  
10 acetic acid complex. These and other suitable phosphonium catalysts are described, for example, in US-A 3,477,990 and US-A 3,341,580.

Examples of suitable imidazole catalysts are  
2-styrylimidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole,  
15 2-methylimidazole and 2-butyylimidazole. These and other imidazole catalysts are described, for example, in the Belgian patent no. 756,693.

Furthermore, the solid powder coating materials may also, if desired, comprise auxiliaries and  
20 additives typical for radiation-curable coating materials. Examples thereof are leveling agents, antioxidants, UV stabilizers, UV absorbers, free-radical scavengers, free-flow aids and devolatiliziers, such as benzoin, for example.

25 The powder coating materials used in accordance with the invention are used preferably as clearcoat material and, following transfer to the substrates to be coated, form the surface of the coating. However, they may also comprise binders with colored



pigmentation; in this case, with curing using UV light, it must be ensured when choosing the pigments and the photoinitiators that they are harmonized in respect of transparency of the pigments, absorption of the photoinitiators and spectrum of the radiation sources; these relationships are known to the skilled coatings worker.

The solid UV powder coating materials are prepared in accordance with known methods (cf., e.g., product information bulletin from BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke" [Powder coating materials], 1990) by homogenization and dispersion using, for example, an extruder, screw kneading device and the like. Following preparation of the powder coating materials, they are prepared for dispersion by milling and, if appropriate, by classifying and sieving.

The average particle size of the resulting powder coating material is between 200 and 1  $\mu\text{m}$ , preferably 3 and 50  $\mu\text{m}$ , in particular less than 20  $\mu\text{m}$ . Greatest preference is given to from 3 to 10  $\mu\text{m}$ .

The UV powder coating materials may also be present in the form of an aqueous dispersion. This dispersion preferably comprises a component A in the form of a solid UV powder coating material and an aqueous component B. Particular preference is given to the use of aqueous powder coating dispersions comprising

a solid, pulverulent component A and an aqueous component B, where

component A is a powder clearcoat material comprising the above-described radiation-curable binders, optionally crosslinking agents and optionally catalysts, auxiliaries, typical powder coating additives, such as devolatiliziers, leveling agents, UV absorbers, free-radical scavengers, antioxidants.

To prepare the dispersion, component A is dispersed in an aqueous component B. The continuous phase is preferably water. If desired, component B comprises further constituents by means of which the powder coating materials of the invention are dispersed and the dispersion is stabilized. By means of further auxiliaries, the required performance properties may be produced. Accordingly, component B may, if desired, comprise catalysts, auxiliaries, defoamers, photoinitiators, dispersants, wetting agents, preferably carboxy-functional dispersants, antioxidants, UV absorbers, free-radical scavengers, solvents, leveling agents, biocides and water retention agents.

Component B may further comprise ionic and/or nonionic monomeric and/or polymeric surfactants and protective colloids. The selection is made taking into account the coatings requirements relating to the cured films. It has been found favorable to use polymeric substances which are chemically similar to components A and which, on UV curing, are able to cocrosslink with the binders present in components A (substances of this kind are, for example, compounds based on polyacrylates). They

preferably comprise polyacrylate protective colloids obtained from (meth)acrylates by copolymerization with (meth)acrylic acid and in which some of the carboxyl groups are reacted with glycidyl (meth)acrylate and some others have been neutralized with nitrogen bases. Also particularly suitable are double-bond-free binders according to, for example, DE 44 134 36 and/or DE 196 00 147, which have been polymerized with fractions of (meth)acrylic acid and which have then been fully or partly neutralized with nitrogen bases. The use of binderlike dispersants containing basic groups and having been (partially) neutralized with acids is also preferred in accordance with the invention. A preferential feature of the present invention is that both cationic and anionic stabilization can be chosen freely and it is possible, for example, to use the most cost effective principle or the one which is chemically easier to implement without having to have regard to the chemistry of crosslinking reaction. For example, the binders of DE 44 134 36 and DE 196 00 147 are inert to the majority of chemical reactions and are crosslinked only by high-energy irradiation.

For the dispersion of the invention based on polyurethanes, polyurethane protective colloids obtained from isocyanates, polyols, hydroxycarboxylic acids and hydroxy(meth)acrylates and/or hydroxyvinyl ethers and (partially) neutralized with nitrogen bases are suitable. Said protective colloids have a good

dispersing action and in many cases also a desired thickening action and are cocrosslinked with the melted powder particles on UV curing, so resulting in extremely weather-resistant coatings.

5 Also suitable, however, are commercially available substances, such as anionic and cationic soaps, nonionic surfactants based, for example, on polyoxyethylene/propylene block polymers or polyoxyethylene fatty acid esters. Also suitable are  
10 polyvinylpyrrolidone and polyvinyl alcohol protective colloids, which have a good stabilizing and thickening effect. The selection and/or, if desired, combination of various substances is an optimization function which is known to the skilled worker and which in each  
15 individual case takes place in accordance with the requirements relating to the dispersion, for example as regards pumpability, flow behavior, viscosity or storage conditions, or the requirements relating to the cured coating material, in respect of weather  
20 resistance, overcoatability, gloss and intercoat adhesion, for example.

The binders may be pigmented or unpigmented and/or may have been provided with dyes, or may contain no dyes. Preference, however, is given to unpigmented binders  
25 for the preparation of powder clearcoat materials.

As a further essential constituent, the aqueous component B of the powder coating dispersion comprises at least one nonionic thickener a). Preference is given to nonionic associative thickeners a). This is

particularly the case when pH values of 4-7 are to be maintained.

Structural features of such associative thickeners a) are:

- 5 aa) a hydrophilic framework, which ensures sufficient solubility in water, and
- ab) hydrophobic groups, which are capable of associative interaction in the aqueous medium.

Examples of hydrophobic groups used are long-  
10 chain alkyl radicals, such as dodecyl, hexadecyl or octadecyl radicals, for example, or alkaryl radicals, such as octylphenyl or nonylphenyl radicals, for example.

Hydrophilic frameworks used are preferably  
15 polyacrylates, cellulose ethers or, with particular preference, polyurethanes, containing the hydrophobic groups as polymer building blocks.

Very particularly preferred hydrophilic frameworks are polyurethanes containing polyether chains and building  
20 blocks, preferably comprising polyethylene oxide.

In the synthesis of such polyether polyurethanes, the diisocyanates and/or polyisocyanates, preferably aliphatic diisocyanates, with particular preference unsubstituted or alkyl-substituted 1,6-hexamethylene  
25 diisocyanate, are used to link the hydroxyl-terminated polyether building blocks with one another and to link the polyether building blocks with the hydrophobic end-group building blocks, which may, for example, be monofunctional alcohols and/or amines containing the

abovementioned long-chain alkyl radicals or aralkyl radicals.

The dispersing auxiliaries which may be used with preference in component B include polyurethanes.

5 These may preferably comprise

1. at least one organic component containing at least two reactive hydrogen atoms,
2. a monofunctional ether, and
3. a polyisocyanate.

10 The organic component of the polyurethane composition comprises a polyester polyol, a low molecular mass diol and/or triol, or mixtures thereof. If desired, a trifunctional monomer containing hydroxyl groups may be used.

15 In a second preferred embodiment, the polyurethane comprises

1. at least one organic component containing at least two reactive hydrogen atoms,
2. a nonionic stabilizer prepared by reacting
  - 20 i. a monofunctional polyether with a polyisocyanate component, in order to produce an isocyanate intermediate, and
  - ii. a component containing at least one active amine group and at least two active hydroxyl groups, and
- 25 3. at least one polyisocyanate component.

The organic component preferably comprises polyether polyester polyol, a low molecular mass diol and/or triol, or mixtures thereof.

The polyester component may be prepared by reacting at least one dicarboxylic acid and at least one alcohol component, the alcohol containing at least two hydroxyl groups. The carboxylic acid component  
5 contains two or more carboxyl groups.

In addition to the carboxylic acid, the polyester resin may also include one or more low molecular mass diols or triols. Any polyol may be used in principle.

10 The polyester resins or mixtures of polyester resins that are used preferably contain terminal hydroxyl groups. This is brought about by adding an excess of polyols.

To synthesize the polyesters it is possible to  
15 use both monocarboxylic acids and monoalcohols. Preferably, however, the monocarboxylic acids and/or monoalcohols are present in the polyester resin in a very low amount by weight.

The polyester diol components preferably used  
20 contain between 20 and 80% by weight of the polyurethane resin. The amounts are preferably between 50 and 70% by weight. Very particular preference is given to from 55 to 65% by weight.

To prepare the polyurethane, polyester polyols  
25 having a molecular weight of between 500 and 5 000 are used. Preference is given to molecular weights of between 1 000 and 3 500.

In addition to the polyester diols, the polyurethane resins may contain further organic

components containing at least two reactive hydrogen atoms. These are preferably diols and triols, thiols and/or amines, or mixtures of these substances. The components used to synthesize the polyester component  
5 may also be employed as separate components in this case. In other words, dialcohols or trialcohols, such as neopentyl glycol or 1,6-hexanediol, for example, are also suitable as an additional organic component in the polyurethane.

10           The molecular weight of the diols and/or triols used in the polyurethane resin is between 0 and 20% by weight. From 1 to 6% by weight is preferred.

          The polyurethane resin further comprises polyisocyanates, especially diisocyanates. The  
15 isocyanates are present at between 5 and 40% by weight, based on the polyurethane mass. Particular preference is given to from 10 to 30% by weight and very particular preference to from 10 to 20% by weight. To prepare the polyurethane, finally, a monofunctional  
20 polyether is used.

          In a second variant, a nonionic stabilizer is prepared in which, preferably, a monofunctional polyether is reacted with a diisocyanate. The reaction product formed is then reacted with a component  
25 containing at least one active amine group and at least two active hydroxyl groups.

          In one particular embodiment, the polyurethane comprises a reaction product of:



1. a polyester polyol, in turn comprising a reaction product of a carboxylic acid containing at least two carboxyl groups and a component containing at least two hydroxyl groups,
- 5 2. at least one low molecular mass component containing at least two hydroxyl groups,
3. at least one polyisocyanate component,
4. a nonionic stabilizer prepared by reacting a monofunctional ether with a polyisocyanate and  
10 then reacting the resulting reaction product with a component containing at least one active amine and at least two active hydroxyl groups.

In a fourth variant, the polyurethane comprises a reaction product of

- 15 1. a polyester polyol,
2. at least one low molecular mass diol or triol,
3. a polyisocyanate,
4. a monomer containing trihydroxy groups,
5. a monofunctional hydroxyl-containing polyether.

20 The polyesters are synthesized with the above-described carboxylic acid components and an excess of polyols. The excess of polyols is chosen so as to give, preferably, terminal hydroxyl groups. The polyols preferably have a hydroxyl functionality of at least  
25 two.

The polyester resin preferably comprises one or more polyols, preferably a diol. Diols used with preference are alkylene glycols, such as ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol and neopentyl

glycol, 1,6-hexanediol or other glycols, such as bisphenol A, cyclohexanedimethanol, caprolactonediol, hydroxyalkylated bisphenol and similar compounds.

The low molecular mass diols that are  
5 preferably used in accordance with the invention are known from the prior art. They include aliphatic diols, preferably alkylene polyols having 2 to 18 carbon atoms. Examples thereof are 1,4-butanediol, cycloaliphatic diols, such as 1,2-cyclohexanediol and  
10 cyclohexanedimethanol.

Organic polyisocyanates suitable in accordance with the invention are preferably those containing at least two isocyanate groups. Particular preference is given to diisocyanates, e.g., p-phenylene diisocyanate,  
15 4,4'-biphenyl diisocyanate, toluene diisocyanate, 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexane 1,6-diisocyanate, methylenebis(phenyl isocyanates), 1,5-naphthalene diisocyanate,  
20 bis(isocyanatoethyl fumarate), isophorone diisocyanate and methylenebis(4-cyclohexyl isocyanate).

Besides the abovementioned diisocyanates, other polyfunctional isocyanates are also used. Examples are 1,2,4-benzene triisocyanate and polymethylene-  
25 polyphenyl isocyanates.

Particular preference is given to the use of aliphatic diisocyanates, e.g., 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,4-butylene diisocyanate, methylene-

bis(4-cyclohexyl isocyanate), isophorone diisocyanate and 2,4-toluene diisocyanate.

Longer-chain polyurethane resins may be obtained by chain extension with components containing  
5 diol and/or triol groups. Particular preference is given to chain extenders containing at least two active hydrogen groups, examples being diols, thiols, diamines or mixtures of these substances, e.g., alkanolamines, aminoalkyl mercaptans, hydroxyalkyl mercaptans and  
10 similar compounds.

Examples of diols used as chain extenders are 1,6-hexanediol, cyclohexanedimethylol and 1,4-butanediol. A particularly preferred diol is neopentyl glycol.

15 The polyethers which can be used are preferably monofunctional or difunctional polyethers. Examples of the monofunctional ones include those prepared by polymerizing ethylene oxides, propylene oxides or mixtures thereof.

20 The described polyurethane product and also the further thickeners and dispersants which are present in B may be mixed with conventional crosslinkers. These include, preferably, amino resins, e.g., melamine resins. It is also possible to use condensation  
25 products or other amines and amides, examples being aldehyde condensates of triazines, diazines, triazoles, guanidines, guanamines or alkyl- and aryl-substituted derivatives of such components. Some examples of such components are N,N'-dimethylurea, dicyandiamides,

2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine, 6-methyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine, 3,5-diaminotriazole, triamino-pyrimidines, 2-mercapto-4,6-diaminopyrimidine, 2,4,6-triethyltriamino-1,3,5-triazine and similar substances.

5           Suitable aldehydes are preferably formaldehyde. It is likewise possible to use acetaldehyde, crotonaldehyde, acrolein, benzaldehyde, furfural.

          The amine-aldehyde condensation products may include methylol or similar alcohol groups. Examples of  
10   alcohols that can be used are methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, benzyl alcohol and aromatic alcohols, cyclic alcohols, such as cyclohexanol, monoethers or glycols, and also substituted alcohols, e.g., 3-chloropropanol.

15           In addition to the abovementioned isocyanates it is also possible to use blocked polyisocyanates as crosslinking agents. Examples of these include organic polyisocyanates such as trimethylene, tetramethylene, hexamethylene, 1,2-propylene, 1,2-butylene and  
20   2,3-butylene diisocyanates. Likewise suitable for use are cycloalkene components such as 1,3-cyclopentane, 1,4-cyclohexane and 1,2-cyclohexane diisocyanates. It is also possible to use aromatic components such as phenylene, p-phenylene, 4,4'-biphenyl, 1,5-naphthalene  
25   and 1,4-naphthalene diisocyanates. Also suitable, furthermore, are aliphatic-aromatic components such as 4,4'-diphenylenemethane, 2,4- or 2,6-tolylene or mixtures thereof, 4,4'-toluidine and 1,4-xylylene diisocyanates. Further examples are ring-substituted

aromatic components such as 4,4'-diphenyl ether diisocyanates and chlorodiphenylene diisocyanates. Triisocyanates which can be used are triphenylmethane 4,4'4''-triisocyanate, 1,3,5-triisocyanatobenzene and  
5 2,4,6-triisocyanatotoluene. Tetraisocyanates which may be used, finally, include 4,4'-diphenyldimethylmethane 2,2',5,5'-tetraisocyanate.

Blocking agents which can be used include aliphatic, cycloaliphatic and aromatic alkyl  
10 monoalcohols. Examples include methyl, ethyl, chloroethyl, propyl, butyl, cyclohexyl, heptyl, octyl and nonyl alcohols, 3,3,5-trimethylhexanol, decyl alcohol and lauryl alcohol. Examples of phenolic components which can be used are phenols or substituted  
15 phenols. Examples thereof are cresol, xylenol, nitrophenol, chlorophenol, ethylphenol, 1-butylphenol and 2,5-di-t-butyl-4-hydroxytoluene.

Further suitable blocking agents are tertiary hydroxylamines, e.g., diethylethanolamine and oximes,  
20 such as methyl ethyl ketone oxime, acetone oxime and cyclohexanone oxime. When making the selection, however, it should be ensured that no significant condensation products are formed during the subsequent thermal steps unless they are able to escape (e.g., in  
25 the injection mold or below a protective film).

The crosslinking agents described are present in the UV-curable powder coating dispersions in amounts such that sufficient crosslinking of the dispersants and thickeners is achieved - that is, from 2 to 15% by

weight, preferably from 4 to 8% by weight. Also possible and preferred are the dispersants and thickeners which have groups by way of which they are photochemically crosslinkable, examples being  
5 polyurethane thickeners or dispersants obtained using unsaturated compounds such as hydroxy- or amino-functional (meth)acrylate, or ionically functionalized UV-curable binders according to DE 4413436/DE 19600147.

The polyurethane obtained and a crosslinking  
10 agent suitable for its crosslinking may be present in the powder slurry as thickeners or dispersants, with a proportion of from 2 to 20% by weight, preferably from 5 to 15% by weight.

The aqueous powder clearcoat dispersion may be  
15 prepared from the components A and B by wet milling or by stirred incorporation of dry-milled powder coating material. Particular preference is given to wet milling.

Following the dispersion of component A and  
20 component B, milling is carried out if appropriate, the pH is adjusted to 4.0-7.0, preferably 5.5-6.5, and the dispersion is filtered.

The average particle size is between 1 and 200  $\mu\text{m}$ , preferably less than 20  $\mu\text{m}$ , with particular preference  
25 from 3 to 10  $\mu\text{m}$ . The solids content of the aqueous powder clearcoat dispersion is between 15 and 50%.

Before or after the wet milling and/or the introduction of the dry powder coating material into the water, from 0 to 5% by weight of a defoamer,

mixture, an ammonium and/or alkali metal salt, a dispersing auxiliary, wetting agent and/or thickener mixture, and also the other additives, may be added to the dispersion. In accordance with the invention, 5 defoamers, dispersing auxiliaries, wetting agents and/or thickeners are preferably first dispersed in water. Then small portions of the powder clearcoat material are stirred in. Subsequently, defoamers, dispersing auxiliaries, thickeners and wetting agents 10 are again incorporated by dispersion. Finally, small portions of powder clearcoat materials are again stirred in.

In accordance with the invention, the adjustment of the pH is carried out preferably using 15 ammonia or amines. In this case the pH may initially rise, so that a strongly basic dispersion is formed. However, over the course of several hours or days, the pH drops back to the values indicated above.

Another variant for preparing the powder 20 coating dispersion of the invention comprises mixing a liquid melt of the binders and crosslinkers and, if desired, of the additives c) with component A, in an emulsifying apparatus, preferably with the addition of water and stabilizers, cooling the resulting emulsion 25 and filtering it.

As material for the layer based on the liquid coating material, which may be present, if desired, between film and powder coating layer, all coating systems currently in existence are suitable.

In particular, it is possible to use any basecoat material suitable for the conventional coating of automobile bodies. A prerequisite, however, is good flexibility of the cured coating material, without any loss of resistance to stone chipping and corrosion. Coating materials of this kind are well known to the skilled worker. They essentially comprise a polymeric binder, an optional crosslinking agent, and also a pigment or a mixture of pigments.

As its binder, the basecoat material which can be employed in accordance with the invention may comprise, for example, a polyester resin, a polyurethane resin or a polyacrylate resin, or a mixture of such binders.

In particular, the liquid coating material may further comprise rheological agents and also other coating auxiliaries. It is of course also possible for pigments of any kind, examples being color pigments such as azo pigments, phthalocyanine pigments, carbonyl pigments, dioxazine pigments, titanium dioxide, pigmentary carbon black, iron oxides and chromium and/or cobalt oxides, or effect pigments such as metal flake pigments, especially aluminum flake pigments, and pearlescent pigments, to be incorporated, and/or liquid-crystalline polymers.

Furthermore, the liquid coating materials which can be employed may, if desired, comprise further customary auxiliaries, additives, suitable light stabilizers (e.g., HALS compounds, benzotriazoles,



oxalanilide and the like), slip additives, polymerization inhibitors, flattening agents, defoamers, leveling agents and film-forming auxiliaries, e.g., cellulose derivatives, or other additives commonly  
5 employed in basecoat materials. These customary auxiliaries and/or additives are usually used in an amount of up to 15% by weight, preferably from 2 to 9% by weight, based on the weight of the coating material without pigments and without fillers.

10 Finally, the liquid coating material may also contain adhesion promoting agents, in order to improve the bond between films and powder coating material. Particularly suitable for this purpose are functional silanes, (transition) metal complexes and their  
15 alkoxides, polyamines, halogenated and/or polar-modified polyolefins (e.g., in accordance with EP 0 755 422), and amphiphilic block copolymers.

Here again, however, a prerequisite is good flexibility of the cured coating material without any  
20 loss of the resistance to stone chipping and corrosion. Coating materials of this kind are well known to the skilled worker.

As crosslinking agent, the basecoat material may comprise an amino resin, a polyisocyanate resin, a  
25 carboxyl-containing crosslinking agent, or a mixture of such crosslinking agents.

Also suitable are tris(alkoxycarbonyl-amino)triazines. It is likewise possible to use derivatives thereof. With preference it is possible to

use tris(alkoxycarbonylamino)triazines as are described in US-A 5084541.

The dry film thickness of the applied liquid coating film should be between 15 and 200  $\mu\text{m}$ , preferably between 50 and 100  $\mu\text{m}$ .

The dry film thickness of the applied film based on powder coating material or on powder coating dispersions should be between 30 and 200  $\mu\text{m}$ , preferably between 50 and 100  $\mu\text{m}$ .

Where the film of the invention coated with the described coating materials is used for vehicle bodies and for that purpose is to be additionally coated with a surfacer composition, it is possible with preference to use surfacer compositions suitable for coating automobile bodies. Here again, the flexibility must be sufficient for the purposes of the invention. In accordance with the invention, this flexibility can be controlled by way of the degree of crosslinking.

The surfacer coat obtained in this way has essentially three functions: firstly, it is intended to compensate for the unevennesses and secondly to improve the resistance of the overall coating system to stone chipping. Moreover, the surfacer serves to promote adhesion between film polymer and coating system. For this purpose, the surfacer may comprise the adhesion promoting agents mentioned in connection with the liquid coating material. The surfacer compositions may consist essentially of a binder, a crosslinking agent, pigments and fillers, and, if desired, further

additives, such as crosslinking catalysts and leveling assistants, for example.

As binders, the surfacer compositions which can be used may comprise epoxy resins, polyester resins, 5 polyurethane resins, polyacrylate resins and alkyd resins, or combinations of such resins. As crosslinking agents, the surfacer compositions which may be used may comprise amino resins, such as for example, melamine-formaldehyde resins, amines, polyisocyanates and 10 carboxyl-containing compounds. Examples of pigments which may be present in the surfacer compositions which may be used are titanium dioxide, phthalocyanines, iron oxides and carbon black. As fillers, the surfacer compositions may for example comprise lime or barium 15 sulfate.

Suitable materials for the support layer that is to be coated include all thermoplastics such as polyolefins, polyesters, polyamide, polyurethane, polyacrylate, especially copolymers of acrylonitrile, 20 styrene, acrylic esters (e.g., grades of LURAN and LURAN S.). Also suitable of course are blends of different thermoplastics, for example, of polycarbonate and polybutylene terephthalate. Likewise suitable are mixtures of the aforementioned substances. The film 25 thickness may be between 10 and 1 000  $\mu\text{m}$ , preferably from 10 to 500  $\mu\text{m}$ , most preferably from 20 to 250  $\mu\text{m}$ , and is guided only by practical aspects for the processing.

In addition to the abovementioned materials, self-supporting paint films may also be used as the support layer. Such paint films are described, for example, in DE 195 35 934.

5           A transparent polymer film may be applied to the layer based on the above-described UV powder coating materials or UV powder coating dispersions. For this film it is possible in principle to use the materials which are also suitable for the support film.

10          For reasons of cost, polyolefin films are presently preferred.

          The films coated in accordance with the invention may be rolled up. Consequently, the products may be offered and supplied in the form of rolls. For  
15          this reason, the coating materials used in accordance with the invention must have a flexibility which is sufficient for rolling up.

          In accordance with the invention it may be envisaged not to obtain a continuous film layer of the  
20          powder coating material or of the powder clearcoat dispersion in the uncrosslinked state of the film, but instead to apply a very close packing of material particles having average diameters of less than 100  $\mu\text{m}$ , preferably less than 15  $\mu\text{m}$ , with particular preference  
25          less than 10  $\mu\text{m}$ , to the film or to a film provided with a pigmented layer based in a liquid coating material. Following application, it is possible initially to remove the moisture, especially water, by supplying heat. In other words, UV powder coating dispersions

applied to the substrates may first be extensively predried before UV curing. This may take place at room temperature or, in an accelerated fashion, at elevated temperature. In general, the elevated temperature may  
5 be from 40 to 70°C, preferably from 50 to 65°C. Predrying may be carried out for from 2 to 12 minutes, preferably less than 2 minutes. Subsequently, the powder layer is melted, preferably by means of IR radiation or another form of heat supply. At this  
10 stage, the powder particles are at least sintered with one another (locally bonded at the points of contact) to such an extent that the coated film can be wound up without problems.

Accordingly, the particles of the powder  
15 coating dispersion or the powder coating materials are preferably present in dried, sintered, partially crosslinked form.

In processing, the film may be formed even at temperatures below the melting point of the particles.  
20 In this case, the particles bonded locally to one another may be separated at their contact points. In the case of local severe deformation, it is possible in this case for macroscopic, visually perceptible cracks to appear in the layer.

25 Since in this state the material is still substantially uncrosslinked, the cracks may subsequently be closed by the flowing material, in the course of melting prior to UV crosslinking; when the film is used to decorate thermoplastic parts, this takes place preferably in the

injection mold as a result of the hot polymer mass. In the case of other substrates, metallic substrates being an example, the flow takes place by exposure to infrared light and/or by inductive heating and/or by exposure to hot media (e.g., circulating air).

5 The final curing of the material takes place by exposure to high-energy radiation, preferably by means of UV light. However, the polymers may also be self-crosslinking under UV light without external  
10 initiators; examples of such UV-curable polymers are given, for example, in US 5,558,911 or DE 196 00 147 A1 or DE 197 01 124. Curing with high-energy radiation takes place judiciously in the melt at elevated temperature, but may also take place in the cooling or  
15 cooled layer, albeit with reduced reactivity in that case. Curing without photoinitiators is also possible, using electron beams.

The films may in principle also be applied to all molding blanks, preferably metal panels, which are  
20 suitable for producing vehicle bodies, surface-melted parts for vehicle bodies, domestic appliances, e.g., refrigerators, washing machines, dishwashers. Predominantly, the films are applied to pretreated metal panels. These panels may have been pretreated by  
25 phosphating and/or chromating, for example.

The coated films prepared as described above may be laminated on to the surface of a molding blank, i.e., of an as yet unformed substrate, preferably a metal panel. In this case, the film may first be

laminated on to the unformed substrate, followed by forming of the substrate, and finally by the formation of a film, and curing thereof.

Adhesion to the surface to be coated may be brought about in a variety of ways. One possibility, for example, is to use films which have adhesion promoting groups, such as urethane groups, acid anhydride groups or carboxyl groups, for example, or films which have been provided with adhesion promoting groups by coextrusion with a polymer containing adhesion promoting groups. The adhesion between the film and the surface that is to be coated may also be brought about by the use of an adhesive. In this case, use may be made both of adhesives which are solid at room temperature and of adhesives which are liquid at room temperature.

#### **Implementation examples**

##### **1.1 UV-cocrosslinkable polyacrylate protective colloid with acrylic double bonds:**

A stirred flask with feed port and reflux condenser is charged under a gentle stream of nitrogen with

##### **Initial charge**

144 p of feed stream 1

50 p of feed stream 2

136 p of 2-butanone

Feed stream 1

460 p of butyl methacrylate  
160 p of methyl methacrylate  
180 p of acrylic acid

5 Feed stream 2

21.3 p of t-butyl pivalate (75% strength)  
240 p of 2-butanone

Feed stream 3

128 p of glycidyl methacrylate  
10 3 p of triphenylphosphine

Feed stream 4

80 p of 25% strength ammonia  
1 200 p of water

15 Procedure

Heat initial charge to reflux (about 80°C), start feed stream 2 and meter in over 3 hours; 15 minutes after the beginning of feed stream 2, start the rest of feed stream 2 and meter in over 3.5 hours. Following  
20 the end of the feed, hold at reflux for 2 hours more, cool to 60°C and add feed stream 3, and reheat to reflux. Hold at reflux for 2 hours, cool to 60°C and swap the reflux condenser for a distillation attachment, then heat under atmospheric pressure to an  
25 internal temperature of 130°C and distill off the solvent. 345 p of distillate are obtained. A viscous polymer melt results in the flask. The product is cooled to about 100°C, and feed stream 4 is commenced. After about 30% of the feed stream have been



incorporated with stirring, heating is removed and the remainder of the feed stream is incorporated by stirring, with the temperature then falling, and stirring is continued until the system has cooled to  
5 room temperature. The result is a viscous, slightly cloudy resin solution.

**1.2 UV-cocrosslinkable polyacrylate protective colloid  
without acrylic double bonds:**

10 A stirred flask with feed port and reflux condenser is charged under a gentle stream of nitrogen with

Initial charge

400 p of isobutanol

15 Feed stream 1

570 p of methyl methacrylate

180 p of styrene

50 p of 2-ethylhexyl acrylate

50 p of acrylic acid

20 150 p of 4-hydroxybenzophenone acrylate

20 p of tert-butyl peroctoate

Feed stream 2

20 p of tert-butyl peroctoate

80 p of isobutanol

25 Feed stream 3

40 p of 25% strength ammonia

900 p of water

### Procedure

Heat initial charge to reflux (about 105 to 108°C), meter in feed stream 1 over 2.5 hours and feed stream 2 over 3 hours. After the end of the feeds, hold  
5 at reflux for 2 hours more, cool to 60°C and swap the reflux condenser for a distillation attachment, then heat initially at atmospheric pressure and then under a slight vacuum to an internal temperature of 130°C and distill off the solvent. 420 p of distillate are  
10 obtained. A viscous polymer melt results in the flask. The product is cooled to about 100°C, and feed stream 4 is commenced. After about 30% of the feed stream have been incorporated with stirring, heating is removed and the remainder of the feed stream is incorporated by  
15 stirring, with the temperature then falling, and stirring is continued until the system has cooled to room temperature. The result is a viscous, slightly cloudy resin solution.

#### 20 **2.1 Preparation of a UV powder coating acrylate resin**

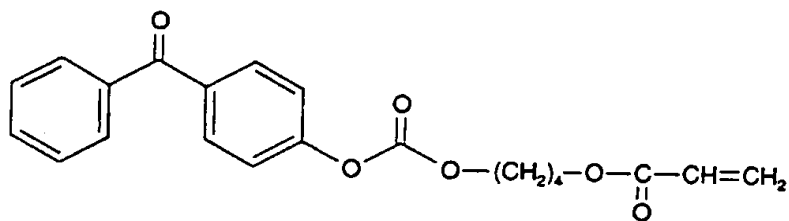
400 p of isobutanol  
are introduced into a vessel under nitrogen and are heated to reflux; then, with stirring, a mixture of  
25 270 p of methyl methacrylate  
300 p of dicyclopentadienol acrylate  
200 p of styrene  
50 p of 2-ethylhexyl acrylate  
30 p of acrylic acid

150 p of compound of the formula A)

30 p of tert-butyl peroctoate

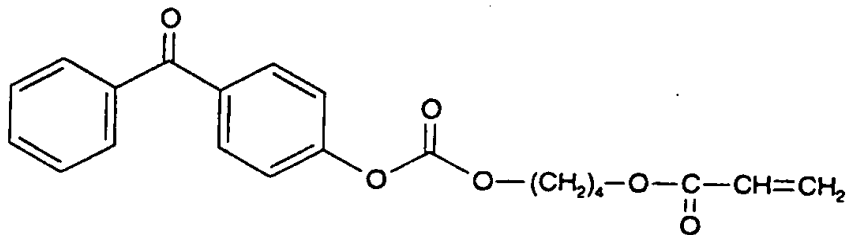
is run in at constant rate over the course of one hour  
at from 105 to 108°C. 20 minutes after the end of the  
5 feed, a further 20 p of tert-butyl peroctoate are added  
over the course of 15 minutes and then polymerization  
is continued for 3 hours. Subsequently, under reduced  
pressure, the majority of the solvent was removed from  
the viscous resin solution, which was then poured out  
10 on to a porcelain dish lined with aluminum foil and  
dried in a vacuum cabinet at about 80°C for 48 hours.  
The resulting brittle resin was removed from the foils  
by tapping and coarsely comminuted.

15 A)



## 2.2 Preparation of a UV powder coating polyester

### 20 2.2.1 Precursor 1



661.10 g of dicyclopentadiene (5.0 mol)

490.30 g of maleic anhydride (5.0 mol)  
are weighed out into a stirred flask with heater and  
reflux condenser.

The mixture is heated to 125°C under a gentle  
5 stream of nitrogen and then  
95.00 g of water (5.0 mol + 5 g)  
are added from a dropping funnel over the course of one  
hour. The mixture is left to react for one hour at  
125°C. A monocarboxylic acid according to the formula  
10 is formed.

**2.2.2 UV powder coating polyester containing  
structures according to formula 2.2.1**

15 240.00 g of dicyclohexanolpropane (1 mol)  
236.00 g of 1,6-hexanediol (2 mol)  
194.00 g of dimethyl terephthalate (1 mol)  
0.67 g of tin acetate

are weighed out into a stirred flask with heater and  
20 distillation attachment. The mixture is heated rapidly  
to 120°C under a gentle stream of nitrogen. Then the  
temperature is raised gradually over 3 hours to 190°C,  
during which the water of condensation formed is  
removed by distillation.

25 The contents of the flask are cooled to 90°C  
and then the following are added:

516.80 g of precursor 1 (2 mol)  
116.00 g of fumaric acid (1 mol)  
4.00 g of dibutyl tin dilaurate

0.50 g of hydroquinone.

The mixture is heated rapidly to 130°C under a gentle stream of nitrogen. Then the temperature is gradually raised to 190°C over 6 hours, during which  
5 the water of condensation formed is removed by distillation.

A resin is obtained which has an acid number of 17, which solidifies on cooling and which after milling gives noncaking powders.

10

### **3. Preparation of UV powder coating materials**

#### **3.1 Preparation of a polyacrylate resin UV powder coating material**

15

450 p of acrylate resin according to 2.1  
1.0 p of Tinuvin 144 (HALS)  
4.5 p of Additol XL 490 (leveling agent) and  
1.5 p of benzoin (devolatilizer) are intimately mixed  
20 on a Henschel fluid mixer, the mixture is extruded on a BUSS PLK 46 extruder, the extrudate is milled on a Hosokawa ACM 2 mill, and the millings are sieved off through a 125 µm sieve.

#### **25 3.2 Preparation of a polyester UV powder coating material**

450 p of acrylate resin according to 2.2  
1.0 p of Tinuvin 144 (HALS)

4.5 p of Additol XL 490 (leveling agent) and  
1.5 p of benzoin (devolatilizer) and  
13.5 p of Irgacure 184 (photoinitiator, Ciba) are  
intimately mixed on a Henschel fluid mixer, the mixture  
5 is extruded on a BUSS PLK 46 extruder, the extrudate is  
milled on a Hosokawa ACM 2 mill, and the millings are  
sieved off through a 125  $\mu$ m sieve.

#### 4. Preparation of UV powder coating dispersions (UV 10 powder slurries)

##### 4.1 Preparation of a polyacrylate UV powder coating dispersion

15 500.0 p of deionized water  
0.8 p of Troykyd D 777 (defoamer)  
0.8 p of Orotan 731 K (dispersing auxiliary)  
0.5 p of Surfinol TMN 6 (wetting agent)  
25.0 p of RM8 (polyurethane thickener, Rohm & Haas)  
20 70.0 p of UV-cocrosslinkable polyacrylate protective  
colloid according to 1.1 are mixed using a high-speed  
stirrer, after which  
250 p of the UV powder coating material of 3.1 are  
incorporated in portions with stirring.

25 The dispersion obtained is then milled in a  
stirred laboratory ball mill until an average particle  
size of 4  $\mu$ m is reached. The dispersion is then  
filtered through a 50  $\mu$ m filter.

#### 4.2 Preparation of a polyester UV powder coating dispersion

- 500.0 p of deionized water
- 5 0.6 p of Troykyd D 777 (defoamer)
- 0.6 p of Orotan 731 K (dispersing auxiliary)
- 0.2 p of Surfinol TMN 6 (wetting agent)
- 25 p of RM8 (polyurethane thickener, Rohm & Haas)
- 85 p of UV-cocrosslinkable polyacrylate protective
- 10 colloid according to 1.2 are mixed using a high-speed stirrer, after which
- 200 p of the UV powder coating material of 3.2 are incorporated with stirring.

The dispersion obtained is then milled in a

15 stirred laboratory ball mill until an average particle size of 6  $\mu\text{m}$  is reached. The dispersion is then filtered through a 50  $\mu\text{m}$  filter.

#### 5. Application and testing

20

##### 5.1 Preparation of the base films

The base films used were films of acrylonitrile-styrene-acrylate (Luran S 797, BASF AG) which had been roller-coated with a commercially

25 customary automotive waterborne basecoat and, by passage through a segmented convection oven with heated air with a temperature gradient from 40°C to 100°C for a duration of 2 minutes, had been dried so that the

films carried a tack-free but substantially uncrosslinked film having a thickness of about 50  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 Coating of the base films with inventive UV powder coating materials or UV powder coating dispersions

Using a sieve of mesh size 100  $\mu\text{m}$ , the powder coating materials were scattered on to the base films so as to give final coat thicknesses of about 60  $\mu\text{m}$ . The UV powder coating dispersions were applied by knife coating using a roller. The local bonding of the UV coating powders and the drying of the water, and subsequent local bonding of the powder coverings resulting from the UV powder coating dispersions after the drying of the water, were carried out by passage through a segmented convection oven with heated air with a temperature gradient from 40°C to 100°C for a duration of 3 minutes in the case of powder applications and 7 minutes in the case of the UV powder coating dispersions.

This gave tack-free, whitish coverings of sintered powders which were sufficiently abrasion resistant and adhesively bonded that the films could be rolled up with a cardboard carrier having a diameter of 10 cm, without the coverings becoming detached or abraded. No macroscopic cracks in the coverings were observed here. At diameters of the carriers of less than 10 cm, macroscopic cracks were increasingly observed in the coverings.



### 5.3 Curing of the coatings of inventive UV powder coating materials and UV powder coating dispersions

Film sections according to 5.1 were placed on a smooth glass plate, where they lay in substantially planar fashion. The films were then irradiated using an IR lamp from a distance of 30 cm for 90 seconds. The surface temperature of the film reaches about 120°C and the hitherto whitish powder coverings flow out to form clear, smoothly leveled melts. After melting, differences between coverings which previously had macroscopic cracks and those without such cracks could not be seen.

After melting, the IR lamp was swiveled to the side and the occlusive slide of a switched-on UV mercury vapor lamp disposed above the films, with an emission maximum at about 365 nm, was opened for 90 seconds. The temperature of the coverings fell to about 115°C. This resulted in hard, glossy, scratch-resistant coatings which showed no attack after 50 strokes with a cotton pad soaked with methyl ethyl ketone.

**What is claimed is:**

1. A film comprising at least one support layer and at least one coating layer applied thereon, wherein  
5 there is at least one radiation-curable layer based on a powder coating material or a powder coating dispersion.
2. The film as claimed in claim 1, wherein the powder coating material or the polymer of the powder  
10 coating material or of the powder coating dispersion has a melting point of from 50 to 150°C, preferably from 70 to 120°C.
3. The film as claimed in any of claims 1 and 2, wherein the powder coating material or the powder  
15 coating dispersion is present in the form of a sintered, partially crosslinked and/or dried layer.
4. The film as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the powder coating material or the powder coating dispersion is curable by means of ultraviolet  
20 radiation, infrared radiation or electron beams.
5. The film as claimed in any of claims 1 to 4, comprising at least one layer based on a liquid coating material.
6. The film as claimed in any of claims 1 to 5,  
25 wherein the support layer to be coated with the coating materials is a plastic, preferably a thermoplastic, or a self-supporting paint film.

7. The film as claimed in any of claims 1 to 6, comprising at least one layer of a surfacer composition.
8. The film as claimed in any of claims 1 to 7,  
5 wherein a removable film has been applied to the layer based on a powder coating material or a powder coating dispersion.
9. The film as claimed in any of claims 1 to 8, wherein
- 10 - the support layer has a thickness of from 10 to 1 000  $\mu\text{m}$ , preferably from 10 to 500  $\mu\text{m}$ ,  
- the layer based on a liquid coating material has a thickness of from 15 to 200  $\mu\text{m}$ , preferably from 50 to 100  $\mu\text{m}$ , and  
15 - the layer based on a powder coating material or a powder coating dispersion has a thickness of from 30 to 200  $\mu\text{m}$ , preferably from 50 to 100  $\mu\text{m}$ .
10. A process for producing a coated film as claimed in any of claims 1 to 9, which comprises  
20 applying a powder coating material or a powder coating dispersion to the support layer or to the layer based on a liquid coating material, partially sintering the powder coating material or drying the powder coating dispersion, and, if desired, applying a removable film.
- 25 11. A molding coated with a film as claimed in any of claims 1 to 9.
12. A method of coating moldings, which comprises applying a film as claimed in any of claims 1 to 9 and then crosslinking the layer based on the powder coating

material or the powder coating dispersion, crosslinking taking place preferably by means of heat supply or radiation.

13.       The use of a film as claimed in any of claims 1  
5 to 9 to coat moldings, preferably vehicle bodies and domestic appliances.

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

3

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference PAT 98131 PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/05180	International filing date (day/month/year) 21 July 1999 (21.07.99)	Priority date (day/month/year) 04 August 1998 (04.08.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 7/04		
Applicant BASF COATINGS AG		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 February 2000 (24.02.00)	Date of completion of this report 18 October 2000 (18.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

1

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/05180

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-32, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:





## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/05180

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9, 11, 12	YES
	Claims	10	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9, 11, 12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

## 1. Novelty and inventive step

1.1 JP-A-53 091 943 (D1; see the corresponding DATABASE WPI Abstract) describes a coating method in which an article is first provided with a solvent-based paint and then coated with a coating powder, such as curing epoxide or urethane.

JP-A-11 047 686 (D2; see the corresponding Patent Abstract of Japan) discloses a coating method for car parts in which heat-curable coating powder is applied to a base material (and two other layers) and pre-dried. A water-dilutable coating is then applied.

The subject matter concerning the films as per Claims 1-8 and the method Claims 9 and 11, as well as the use as per Claim 12, differs from D1 and D2 obviously in that it concerns a prefabricated film with at least two layers, one of which comprises the heat-curable coating powder, while in D1 and D2 coating is carried out layer after layer.

Consequently, the subject matter of the application should be considered novel and inventive in relation



to the available prior art.

- 1.2 Regarding the end products coated with the prefabricated film, as defined in Claim 10, it is not clear how the end products obtained according to D1 and D2 differ therefrom, since they also comprise at least two layers (one of which containing a coating powder).

Moreover, the coatings of D1 and D2 comprise at least one layer which fulfils the function of a backing layer as defined in Claim 1. It is therefore not clear how the end products coated with the prefabricated films differ structurally from the prior art end products (PCT Article 33(2)).

Novelty could possibly be established by a different definition of the backing layer. In this case, an inventive step would also be recognised.



5 applizierten, unteren effektgebenden Schicht und damit Farbton- und  
Effektänderungen zu vermeiden. Bekannt sind weiterhin Klarschichten aus  
thermoplastischen Polymethylmethacrylat (PMMA), die bevorzugt durch  
Coextrusion mit der Trägerschicht und/oder Basisschicht erhalten werden (A.  
Grefenstein in Kunststoffe 87 (1997), 1332-1343). Diese neigen aber  
10 aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur zur Sprödigkeit bzw.  
benötigen enge Verarbeitungsfenster für das Verformen und Handling der  
Folien. Zudem entsprechen einige Gebrauchseigenschaften solcher  
Schichten nicht den Anforderungen, die an hochwertige Klarschichten gestellt  
werden.

15

In der EP 251 546 wird ein Verfahren zum Beschichten von Automobilteilen  
mit einer lackierten Folie beschrieben. Die Folie enthält einen zuvor thermisch  
ausgehärteten, farbigen Lack. In der EP 361 351 wird dieses Verfahren mit  
strahlenhärtbaren Lacken umgesetzt, um die thermoplastischen Trägerfolien  
20 nicht durch hohe Temperaturen zu deformieren.

Das technische Problem besteht darin, die Folieneigenschaften im  
Ausgangszustand (auf der Rolle – nichtfliessend, nichtklebrig, blockfrei) mit  
der notwendigen Thermoverformbarkeit der Folie während der Verarbeitung  
25 (Dehnungen mit mehr als 100%) sowie den erwünschten  
Gebrauchseigenschaften des folierten Gegenstands (insbesondere die  
mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz) zu kombinieren. In der  
Patentliteratur sind zur Lösung Ansätze beschrieben, bei denen Folien  
hergestellt und verarbeitet werden, die in meist einer Schicht eine latente  
30 Härtebarkeit aufweisen, und nach der Applikation der Folie zur Aushärtung  
gebracht werden.



5 In WO96/10059 sind zweischichtige, latent thermohärtbare, in der Schmelze fließfähige Folien beschrieben, die zur Abdichtung von metallischen Fügestellen im Automobilbau eingesetzt werden. Beim Erwärmen dehnt sich die untere Schicht aus, die obere zerfließt und umschließt nach erfolgter Härtung die untere Schicht.

10

Die Schrift DE 196 33 959 beschreibt ein Verfahren zur strahleninduzierten Härtung einer Schutzschicht, die zuvor als äußere Schicht einer vorgeformten, mehrschichtigen Zierfolie in der Spritzgußform mit einem thermoplastischen Kunststoff hinterspritzt wurde. Die Harzzusammensetzung  
15 der Schutzschicht im ungehärteten Zustand besteht aus einer acrylcopolymeren Hauptkette mit einer Glasübergangstemperatur von 40 bis 120°C und einem mittleren Molekulargewicht ( $M_w$ ) von vorzugsweise 45000 bis 80000 sowie mindestens einer (meth)acrylfunktionellen Seitekette, das mit einem mindestens trifunktionellen Vernetzer mit (Meth)acryloylgruppen und  
20 einem Photoinitiator versehen ist.

Durch den hohen Glasübergangspunkt und der vergleichsweise geringen Funktionalität an (Meth)acryloylgruppen des Polymers in der Schutzschicht sind die erhaltenen Filme nach der erfindungsgemäßen Bestrahlung der applizierten Zierfolie in den Gebrauchseigenschaften unzureichend für die  
25 hohen Anforderungen, die an Automobilaussenteile gestellt werden. Zudem kann aufgrund der hohen Molekulargewichte des Hauptpolymers eine Applikation nur aus organischer Lösung erfolgen. Zudem können die im Automobilbau vorhandenen hohen Erwartungen mit den in der Schrift vorgeschlagenen einschichtigen Lösungen nicht erfüllt werden.

30

In den Schriften DE 196 54 918 A1 sowie DE 196 28 966 C1 (DAIMLER BENZ) wird vorgeschlagen, einen Lackfilm auf dem Folienverbund teilzuhärten, der dann mit einer Glasübergangstemperatur von kleiner 40°C,

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...

...the ... of ...  
...the ... of ...  
...the ... of ...



5 insb. kleiner 30°C klebefrei zu verarbeiten (d. h. aufzurollen) ist und bei  
Temperaturen geringfügig oberhalb des Glaspunktes thermoverformt werden  
kann. Das dann folierte Fertigteil mit der o. g. Schicht wird dann mit  
elektromagnetischer Strahlung endgehärtet, um die Gebrauchseigenschaften  
sicherzustellen. Als Materialien für die so applizierte und verarbeitete  
10 Außenschicht (=Klarschicht) werden Phosphazene, Polyacrylate und  
Polyurethane als polymere „Bindemittel“ vorgeschlagen und beansprucht.  
Als Nachteil der beschriebenen Lösung kann genannt werden, daß der nicht-  
bzw. teilgehärtete Film eine geschlossene Schicht darstellen soll, deren  
Glasübergangstemperatur zur gleichzeitigen Gewährleistung der  
15 Blockfestigkeit (Klebefreiheit) und der Tiefziehfähigkeit (Verformbarkeit) in  
einem bestimmten, sehr niedrigen Temperaturbereich liegen soll. Somit stellt  
die Lösung einen klassischen Kompromiss dar, um gegenläufigen  
physikalischen Anforderungen (Klebefreiheit und Dehnbarkeit) gerecht zu  
werden. Die Freiheitsgrade zur Auswahl geeigneter Materialien sind demnach  
20 sehr gering.

Es besteht somit Bedarf nach mehrschichtigen Folien zur Kaschierung von  
Automobilaussenteilen, die möglichst lösemittelfrei und ohne Einsatz  
halogenierter, thermoplastischer Polymere hergestellt werden können die als  
25 blockfeste und nicht fließende wickelbare Rohware bevorratet werden  
können die während der Verarbeitung zu Verformlingen tiefgezogen und  
während oder nach dem Applizieren auf das Werkstück – entweder  
vakuumunterstütztes Aufkaschieren oder durch Hinterspritzen mit  
thermoplastischen Kunststoffen in einer Form – zu glatt verlaufenen Filmen  
30 vernetzbar sind und deren optisches Erscheinungsbild (Farbton und  
Effektpalette der bekannten OEM-Fahrzeuglacke) sowie deren  
Gebrauchseigenschaften den derzeitigen Anforderungen der  
Automobilindustrie an OEM-Lacksysteme gleichkommen.



5

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Folienverbund umfassend eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht zur Verfügung zu stellen, der nicht mehr die aufgezeigten Probleme aufweist.

10

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Lackschicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist.

15

Erfindungsgemäß kann die Schicht auf Basis von Pulverlack oder einer Pulverlackdispersion direkt auf die Trägerschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird eine Schicht auf Basis eines Flüssiglacks aufgebracht, auf die der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion geschichtet werden. Zusätzlich können eine Füllerschicht sowie eine abziehbare Deckfolie vorhanden sein. Demgemäß kann sich erfindungsgemäß ein Folienverbund mit einer Trägerfolienschicht, ggf. einem Füller, ggf. einem Flüssiglack, eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion und ggf. einer transparenten Kunststoffolie ergeben.

20

Beispielsweise können auch folgende Varianten in Betracht kommen:

25

1. ggf. Kleberschicht, Trägerfolienschicht, ggf. Füller (Primer), pigmentierte Flüssiglackschicht, Pulverklarlackschicht, ggf. abziehbare Folie.

30

2. Abziehbare Folie, Pulverklarlackschicht, pigmentierte Flüssiglackschicht, ggf. Füller (Primer), und/oder Kleber, ggf. abziehbare Folie



- 5 Als Material für die Schicht auf Basis eines Pulverlacks eignen sich prinzipiell alle aus der Lackchemie bekannten organischen Polymere. Die Auswahl richtet sich nach den anwendungsspezifischen Anforderungen, z. B. die Witterungs- und UV-Beständigkeit, Eigenfarbe etc.. Erfindungswesentlich sind die Anforderungen an das Schmelzverhalten der Teilchen und an die
- 10 Fähigkeit zur chemischen, weitgehend emissionsfreien Vernetzung in der Schmelze. Bevorzugt werden Pulverlacke und wäßrige Suspensionen von Polymerpulvern nach bekannten Verfahren erzeugt und verarbeitet.

Ein erfindungsgemäß einsetzbarer Pulverlack kann z. B. enthalten:

- 15 a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis 45% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- b) Vernetzungsmittel,
- c) Ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie
- 20 Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien

Bevorzugt werden hierbei folgende Mengenverhältnisse:

- a) 60 – 80 Teile
- 25 b) 15 – 30 Teile
- c) 3 – 10 Teile

- Als epoxifunktionelles Bindemittel für den festen Pulverklarlack sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, die durch
- 30 Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein



- 5 Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind z. B. bekannt aus EP-A-299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-4,091,048 und US-A-3,781,379.

- Als Beispiele für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine Epoxidgruppe  
10 im Molekül enthalten, werden Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthalten, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat genannt. Weitere Beispiel für ethylenisch ungesättigte Monomere, die keine  
15 Epoxidgruppen im Molekül enthalten, sind Säureamide, wie z. B. Acrylsäure- und Methacrylsäureamid, vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, Methylstyrol und Vinyltolul, Nitrile, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid und Vinylidenfluorid, Vinylester, wie z. B. Vinylacetat und hydroxylgruppenhaltige Monomere, wie z. B.  
20 Hydroxyethylacrylat und Hydroxyethylmethacrylat.

- Die in den epoxidfunktionellen Bindemitteln eingesetzten epoxidfunktionellen Monomere sind vorzugsweise Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat und Allylglycidylether.  
25

- Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2000 bis 20000,  
30 vorzugsweise von 3000 bis 10000, und eine Glasübergangstemperatur (TG) von 30 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 70, besonders bevorzugt von 40 bis 60°C (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetrie (DSC)).





- 5 Ganz besonders bevorzugt werden ca. 50°C. Zum Einsatz können auch Gemische aus zwei oder mehr Acrylatharzen kommen.

Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz kann nach allgemein gut bekannten Methoden durch Polymerisation hergestellt werden.

10

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-, Butyl-Mischester. Diese haben gegenüber reinen Methylestern den Vorzug der besseren Löslichkeit, in Polymerschmelzen und Butyl-Ethylhexyl-Mischester. Bevorzugt sind erfindungsgemäß auch die reinen Butylester.

15

Als Vernetzer können verschiedene blockierte Polyisocyanate in Betracht kommen. Ebenso sind Aminoplastharze z. B. Melamine, einsetzbar.

Im Prinzip kann jedes für transparente Decklacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen eingesetzt werden.

20

Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, besonders Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die

- 25 Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder vollständig mit Alkoholen verethert sind.

30

Als weitere Vernetzer sind Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 C-Atomen im Molekül geeignet. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-disäure eingesetzt. Zur Modifizierung der Eigenschaften der fertigen Pulverklarlacke können ggf. noch andere Carboxylgruppen enthaltende Vernetzer eingesetzt werden. Als



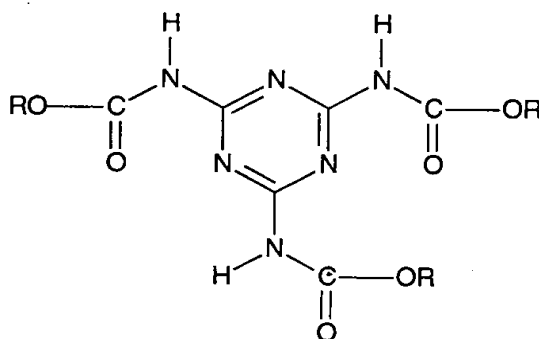
- 5 Beispiele hierfür seien gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie Polymere mit Carboxylgruppen genannt.

Ferner sind auch Pulverklarlacke geeignet, die einen epoxifunktionellen Vernetzer und ein säurefunktionelles Bindemittel enthalten.

10

Als Komponente (b) können auch Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine gemäß der US-PS 4,939,213, der US-PS 5,084,541 und der EP 0 624 577 eingesetzt werden.

- 15 Hierbei handelt es sich um Tris(Alkoxy-carbonylamino)Triazine der Formel



- 20 wobei R=Methyl, Butyl-,Ethylhexyl-Gruppen bedeuten. Ebenso können Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen.

- Die genannten Vernetzungsmittel können auch als Gemisch eines oder mehrerer der genannten Verbindungen eingesetzt werden. Bei der Auswahl  
25 ist jedoch darauf zu achten, daß keine nennenswerten Kondensationsprodukte während der thermischen Folgeschritte entstehen



- 5 dürfen, wenn diese nicht entweichen können (z.B. in der Spritzgußform oder unter einer Schutzfolie).

Als säurefunktionelles Bindemittel sind beispielsweise saure Polyacrylatharze geeignet, die durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch  
10 ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppe im Molekül enthält, herstellbar sind.

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel bzw. der carboxylgruppenhaltige  
15 Vernetzer und das Carboxyl- bzw. das Bindemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß pro Äquivalent Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge an vorliegenden Carboxylgruppen kann durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt werden.

20 Erfindungsgemäß enthält das Bindemittel vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol. Um die Gefahr der Rißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt jedoch nicht über 35 Gew.-%. Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-%.

25 Die festen Pulverlacke enthalten ggf. einen oder mehrere geeignete Katalysatoren für die Epoxidharz-Aushärtung. Geeignete Katalysatoren sind Phosphoniumsalze organischer oder anorganischer Säuren, quarternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die  
30 Katalysatoren werden im allgemeinen in Anteilen von 0,001 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Epoxidharzes und des Vernetzungsmittels, eingesetzt.



5 Beispiele für geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetraäthylphosphoniumiodid, Tetraäthylphosphoniumbromid und Tetraäthylphosphonium-Acetat-  
10 Essigsäurekomplex. Diese sowie weitere geeignete Phosphonium-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in US-PS 3,477,990 und US-PS 3,341,580.

Geeignete Imidazol-Katalysatoren sind beispielsweise 2-Styrylimidazol, 1-  
15 Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol. Diese sowie weitere Imidazol-Katalysatoren sind z.B. beschrieben in dem belgischen Patent Nr. 756,693.

Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive  
20 enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.

Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl.  
25 z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

30 Der Pulverklarlack kann auch als wäßrige Dispersion vorliegen. Vorzugsweise enthält diese eine Komponente A in Form des festen





- 5    Pulverlacks und eine wäßrige Komponente B. Besonders bevorzugt ist eine wäßrige Pulverklarlackdispersion enthaltend eine feste, pulverförmige Komponente A und eine wäßrige Komponente B, wobei Komponente A ein Pulverklarlack ist enthaltend
- 10    a) wenigstens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von 20 bis 45%, vorzugsweise 25 bis 35% an glycidylhaltigen Monomeren ggf. mit einem Gehalt an vinylaromatischen Verbindungen, vorzugsweise Styrol,
- b) Vernetzungsmittel und
- c) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverklarlacktypische Additive, wie
- 15    Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger, Antioxidantien
- und
- 20    Komponente B eine wäßrige Dispersion ist enthaltend
- a) wenigstens einen vorzugsweise nicht-ionischen Verdicker und
- b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispergiermittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe
- 25    Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel.

Bevorzugt werden hierbei erfindungsgemäß folgende Mengenverhältnisse für die Komponente A und B:

30

Komponente A

- a) 60 – 80 Teile  
b) 15 – 30 Teile



- 5 c) 3 – 10 Teile

Komponente B

- a) 20 – 50 Teile Komponente A  
b) 80 – 50 Teile Komponente B  
10 c) 1000 – 5000 Teile destilliertes Wasser

Die Dispersion enthält vorzugsweise 25 – 100 Teile Komponente A und 100 Teile Komponente B.

- 15 Bevorzugt werden erfindungsgemäß nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.

Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:

- 20 aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und  
ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

- 25 Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z. B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

- 30 Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt ggf.



- 5 alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethyldiisocyanat, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder  
10 Aralkylresten sein können.

Zu den bevorzugt in Komponente B einsetzbaren Dispergierhilfsmitteln zählen u. a. Polyurethane.

Diese können vorzugsweise aus

- 15 1. wenigstens einer organischen Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,  
2. einem monofunktionalen Ether und  
3. einem Polyisocyanat  
bestehen.

20

Die organische Komponente der Polyurethanzusammensetzung umfaßt ein Polyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon. Ggfs. kann ein trifunktionales Hydroxylgruppen enthaltendes Monomer eingesetzt werden.

25

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Polyurethan

1. wenigstens eine organische Komponente mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen,  
2. einen nicht-ionischen Stabilisator der hergestellt wird durch Reaktion  
30 i. eines monofunktionalen Polyethers mit einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente zur Erzeugung eines Isocyanatzwischenproduktes und  
ii. einer Komponente mit wenigstens einer aktiven Amin- und wenigstens zwei  
aktiven Hydroxylgruppen und  
35 3. wenigstens einer Polyisocyanat enthaltenden Komponente.



5

Die organische Komponente umfaßt vorzugsweise Polyetherpolyesterpolyol, ein niedermolekulares Diol und/oder Triol oder Gemische davon.

10

Die Polyesterkomponente kann hergestellt werden durch Reaktion wenigstens einer Dicarbonsäure und wenigstens einer Alkoholkomponente, wobei der Alkohol wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthält. Die Carbonsäurekomponente enthält zwei oder mehr Carboxylgruppen.

15

Zusätzlich zu den Carbonsäuren kann das Polyesterharz auch ein oder mehr niedermolekulare Diole oder Triole enthalten. Einsetzbar ist grundsätzlich jedes Polyol.

20

Die eingesetzten Polyesterharze oder Gemische der Polyesterharze enthalten vorzugsweise endständige Hydroxylgruppen. Dies wird bewirkt durch Zusatz eines Überschusses an Polyolen.

25

Zur Synthese der Polyester können sowohl Monocarbonsäuren als auch Monoalkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die Monocarbonsäuren und/oder Monoalkohole jedoch in einer sehr geringen Gewichtsmenge in dem Polyesterharz enthalten.

30

Die vorzugsweise eingesetzten Polyesterdiolkomponenten umfassen zwischen 20 und 80 Gew.-% des Polyurethanharzes. Vorzugsweise liegen die Mengen zwischen 50 und 70 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden 55 bis 65 Gew.-%.

35

Zur Herstellung des Polyurethans werden Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 5000 eingesetzt. Bevorzugt werden Molekulargewichte zwischen 1000 und 3500.





5     Zusätzlich zu den Polyesterdiolen können die Polyurethanharze weitere organische Komponenten mit wenigstens zwei reaktiven Wasserstoffatomen enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Diole und Triole, Thiole und/oder Amine oder Gemische dieser Stoffe. Die Komponenten, die zur  
10     Synthese der Polyesterkomponente eingesetzt werden, können auch als separate Komponenten hier zum Einsatz kommen. D.h., als zusätzliche organische Komponente in dem Polyurethan kommen auch Di- oder Trialkohole, wie z.B. Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol in Betracht.

15     Das Molekulargewicht der eingesetzten Diole und/oder Triole in dem Polyurethanharz liegt zwischen 0 und 20 Gew.-%. Bevorzugt werden 1 bis 6 Gew.-%.

20     Das Polyurethanharz enthält ferner Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate. Die Isocyanate liegen zwischen 5 und 40 Gew.-% bezogen auf die Polyurethanmasse. Besonders bevorzugt werden 10 bis 30 Gew.-% und ganz besonders 10 bis 20 Gew.-%. Zur Herstellung des Polyurethans wird schließlich ein monofunktioneller Polyether eingesetzt.

25     In einer zweiten Variante wird ein nicht-ionischer Stabilisator hergestellt, in dem vorzugsweise ein monofunktionaler Polyether mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht wird. Das entstandene Reaktionsprodukt wird sodann mit einer Komponente umgesetzt, die wenigstens eine aktive Amingruppe und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen enthält.

30     In einer besonderen Ausführungsform umfaßt das Polyurethan eine Reaktionsprodukt aus:

1. Einem Polyesterpolyol, welches seinerseits ein Reaktionsprodukt aus einer Carbonsäure mit wenigstens zwei Carboxylgruppen und einer Komponente mit  
35     wenigstens zwei Hydroxylgruppen,
2. wenigstens einer niedermolekularen Komponente mit wenigstens zwei



- 5      Hydroxylgruppen,  
3. wenigstens einer polyisocyanathaltigen Komponente,  
4. einem nicht-ionischen Stabilisator, hergestellt durch Reaktion eines  
monofunktionalen Ethers mit einem Polyisocyanat und anschließender  
Umsetzung des erhaltenen Reaktionsprodukts mit einer Komponente, die  
10      wenigstens eine aktive Amin- und wenigstens zwei aktive Hydroxylgruppen  
enthält.

In einer vierten Variante umfaßt das Polyurethan ein Reaktionsprodukt aus

1. einem Polyesterpolyol,  
15      2. wenigstens einem niedermolekularen Diol oder Triol,  
3. einem Polyisocyanat,  
4. einem Trihydroxygruppen enthaltenden Monomer,  
5. einem monofunktionalen Hydroxygruppen enthaltenden Polyether.
- 20      Die Polyester werden synthetisiert mit dem oben beschriebenen  
Carboxylsäurekomponenten und einem Überschuß an Polyolen. Der  
Überschuß an Polyolen wird so gewählt, daß vorzugsweise endständige  
Hydroxylgruppen entstehen. Die Polyole haben vorzugsweise eine  
Hydroxylfunktionalität von wenigstens zwei.

- 25      Das Polyesterharz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polyolen,  
vorzugsweise aus einem Diol. Vorzugsweise eingesetzte Diole sind  
Alkylenglykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol und  
Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol oder andere Glykole, wie Bisphenol-A,  
30      Cyclohexandimethanol, Caprolactondiol, hydroxyalkyliertes Bisphenol und  
ähnliche Verbindungen.

- Die niedermolekularen vorzugsweise erfindungsgemäß eingesetzten Diole  
sind aus dem Stand der Technik bekannt. Hierzu zählen aliphatische Diole,  
35      vorzugsweise Alkylpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür



- 5 sind 1,4-Butandiol, cycloaliphatische Diole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol.

Als organische Polyisocyanate kommen erfindungsgemäß vorzugsweise solche in Betracht, die wenigstens zwei Isocyanatgruppen umfassen.  
10 Insbesondere werden die Isocyanate bevorzugt, z.B. p-Phenylendiisocyanate, Biphenyl 4,4'-Diisocyanate, Toluoldiisocyanate, 3,3'-Dimethyl-4,4-Biphenylendiisocyanate, 1,4-Tetramethylendiisocyanate, 1,6-Hexamethylendiisocyanate, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-Diisocyanate, Methylen-bis-(phenylisocyanate), 1,5-Naphthalendiisocyanate,  
15 Bis(isocyanatoethylfumarate), Isophorondiisocyanate und Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanate).

Neben den genannten Diisocyanaten werden auch andere multifunktionale Isocyanate verwendet. Beispiele sind 1,2,4-Benzentriisocyanate und  
20 Polymethylenpolyphenylisocyanate.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten, z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Butylendiisocyanat, Methylen-bis-(4-Cyclohexylisocyanat), Isophorondiisocyanat und 2,4-Toluoldiisocyanat.

25 Längerkettige Polyurethanharze können erhalten werden durch Kettenverlängerung mit diol- und/oder triolgruppenenthaltenden Komponenten. Besonders bevorzugt werden Kettenverlängerungsmittel mit wenigstens zwei aktiven Hydroengruppen, z.B. Diolen, Thiolen, Diaminen  
30 oder Gemischen dieser Stoffe, z.B. Alkanolaminen, Aminoalkylmercaptanen, Hydroxyalkylmercaptanen und ähnlichen Verbindungen.

Beispiele für als Kettenverlängerungsmittel eingesetzte Diole sind 1,6-Hexandiol, Cyclohexandimethylol und 1,4-Butandiol. Ein besonders  
35 bevorzugtes Diol ist Neopentylglykol.



- 5 Die einsetzbaren Polyether sind vorzugsweise mono- oder difunktionelle Polyether. Zu den monofunktionellen zählen beispielsweise solche, hergestellt werden durch Polymerisation von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Gemischen hiervon.
- 10 Das beschriebene Polyurethanprodukt kann mit herkömmlichen Vernetzern vermischt werden. Hierzu zählen vorzugsweise Aminoplastharze, z.B. Melamin. Ebenso können Kondensationsprodukte anderer Amine und Amide eingesetzt werden, z.B. Aldehydkondensate von Triazinen, Diazinen, Triazolen, Guanidinen, Guanaminen oder alkyl- und arylsubstituierte Derivate
- 15 solcher Komponenten. Eine Beispiele solcher Komponenten sind N,N'-Dimethylharnstoff, Dicyandiamide, 2-Chloro-4,6-Diamino-1,3,5-Triazine, 6-Methyl-2,4-Diamino-1,3,5-Triazine, 3,5-Diamino-Triazole, Triaminopyrimidine, 2-Mercapto-4,6-Diaminopyrimidine, 2,4,6-Triethyltriamino-1,3,5-Triazine und ähnliche Stoffe.
- 20 Als Aldehyd kommen vorzugsweise Formaldehyde in Betracht. Ebenso können Acetaldehyde, Crotonaldehyde, Acrolein, Benzaldehyde, Furfural zum Einsatz kommen.
- 25 Die Amin-Aldehydkondensationsprodukte können Methylol oder ähnliche Alkoholgruppen enthalten. Beispiele für einsetzbare Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Benzylalkohol und aromatische Alkohole, cyclische Alkohole, wie Cyclohexanol, Monoether oder Glykole sowie substituierte Alkohole, z.B. 3-Chloropropanol.
- 30 Neben den genannten Isocyanaten können auch blockierte Polyisocyanate als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise organische Polyisocyanate wie Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylen-, 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen und 2,3-Butylen-Diisocyanate. Ebenso sind
- 35 einsetzbare Cycloalkenkomponenten wie 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan- und 1,2-Cyclohexandiisocyanate. Ferner sind aromatische Komponenten wie





5 Phenylen-, p-Phenylen-, 4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalen und 1,4-Naphthalendiisocyanate verwendbar. Darüber hinaus kommen aliphatisch-aromatische Komponenten wie 4,4'-Diphenylmethan, 2,4- oder 2,6- Tolylen oder Gemische hiervon, 4,4'-Toluidin und 1,4 Xylylendiisocyanate in Betracht. Weitere Beispiele sind kernsubstituierte aromatische Komponenten wie 4,4'-  
10 Diphenyletherdiisocyanate und Chlordiphenylendiisocyanate. Einsetzbare Triisocyanate sind Triphenylmethan-4,4', 4''-Triisocyanate, 1,3,5-Triisocyanatbenzene und 2,4,6-Triisocyanattoluol. Verwendbare Tetraisocyanate sind schließlich 4,4'-Diphenyl-dimethylmethan, 2,2'-, 5,5'-Tetraisocyanate.

15 Als Blockierungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische aromatische Alkylmonoalkohole eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl 3,3,5-Trimethylhexanol, Decyl- und Lauryl-Alkohole. Als phenolische Komponenten  
20 sind z.B. Phenole oder substituierte Phenole verwendbar. Beispiele hierfür sind Kresol, Xylenol, Nitrophesol, Chlorphenol, Ethylphenol, 1-Butylphenol und 2,5-Di-t-Butyl-4-Hydroxytoluol.

Weitere geeignete Blockierungsmittel sind tertiäre Hydroxylamine, z.B.  
25 Diethylethanolamin und Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim.

Die beschriebenen Vernetzungsmittel sind in der Polyurethandispersion in  
Mengen von 2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% vorhanden.

30 Das erhaltene Polyurethan kann in der Powderslurry mit einem Anteil von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

Aus den Komponenten A und B kann durch Naßvermahlung oder durch  
35 Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die wäßrige



- 5 Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

Nach der Dispergierung der Komponente A in der Komponente B wird ggf. vermahlen, der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0, vorzugsweise 5,5 bis 6,5 eingestellt  
10 und filtriert.

Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 25  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise unter 20  $\mu\text{m}$ . Besonders bevorzugt bei 3 bis 10  $\mu\text{m}$ . Der Festkörpergehalt der wäßrigen Pulverklarlack-Dispersion liegt zwischen 15 und 50 %.

15 Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen des trockenen Pulverlackes in das Wasser 0 bis 5 Gew.% eines Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalisalzes, eines Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der  
20 anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz- und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert. Abschließend werden nochmals  
25 in kleinen Portionen Pulverklarlacke eingerührt.

Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb  
30 mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.

Eine andere Variante zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Dispersion besteht darin, daß eine flüssige Schmelze der Bindemittel und Verletzter sowie ggf. der Zusatzstoffe c) der Komponente A gemischt, in eine  
35 Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und



- 5 Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert werden.

Als Material für die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks, die ggf. sich zwischen Folie und Pulverlackschicht befinden kann, eignen sich alle derzeit  
10 existenten Lacksysteme.

Insbesondere kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Basislack verwendet werden. Voraussetzung ist allerdings eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die  
15 Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorenght. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt. Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder eine Mischung aus Pigmenten.

Der erfindungsgemäß einsetzbare Basislack kann als Bindemittel  
20 beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten.

Im einzelnen kann der Flüssiglack ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen. Selbstverständlich können auch Pigmente  
25 jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phtalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide und Chrom- bzw. Kobalddioxide, oder Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere.

30 Weiterhin können die eingesetzten Flüssiglacke ggf. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren,



- 5 Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne  
10 Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

- Schließlich kann der Flüssiglack auch haftungsvermittelnde Agentien enthalten damit die Verbindung zwischen Folien und Pulverlack verbessert wird. Hierfür kommen insbesondere funktionelle Silane,  
15 (Übergangs)Metallkomplexe und -alkoholate, Polyamine, -halogenierte und/oder polar modifizierte Polyolefine (z.B. gem. der EP 0 755 422) sowie anphiphile Blockpolymere in Betracht.

- 20 Voraussetzung ist allerdings auch hier eine gute Flexibilität des ausgehärteten Lacks, ohne daß die Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion verlorenght. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

- Als Vernetzungsmittel kann der Basislack ein Aminoplastharz, ein  
25 Polyisocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten.

- Daneben kommen auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine in Betracht.  
30 Ebenso können Derivate hiervon zum Einsatz kommen. Vorzugsweise können Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine eingesetzt werden, wie sie in der US-PS 5084541 beschrieben sind.





- 5 Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Flüssiglackschicht sollte zwischen 15 und 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 50 und 100  $\mu\text{m}$  betragen.

Die Trockenfilmschichtdicke der applizierten Schicht auf Basis von Pulverlack oder von Pulverlackdispersionen sollte zwischen 30 und 200  $\mu\text{m}$ ,  
10 vorzugsweise zwischen 50 und 100  $\mu\text{m}$  betragen.

Sofern die erfindungsgemäße mit den beschriebenen Lacken beschichtete Folie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien eingesetzt wird und hierfür zusätzlich mit einer Füllerzusammensetzung lackiert werden soll, können  
15 vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Füllerzusammensetzungen verwendet werden. Auch hier muß eine für die Erfindungszwecke ausreichende Flexibilität vorhanden sein. Diese kann erfindungsgemäß über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen drei  
20 Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtlackierung verbessern. Außerdem dient der Füller der Haftungsvermittlung zwischen Folienkunststoff und Lackaufbau. Zu diesem Zweck kann der Füller die im Zusammenhang mit den Flüssiglack genannten haftungsvermittelnden Agentien enthalten. Die  
25 Füllerzusammensetzungen können im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z.B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmitteln bestehen.

Die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen können als Bindemittel  
30 beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylatharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten. Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerzusammen-



5 setzungen Aminoplastharze, wie z.B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die  
10 Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

Als Materialien für die zu beschichtende Trägerschicht eignen sich alle thermoplastisch verformbaren Kunststoffe wie Polyolefine, Polyester,  
15 Polyamid, Polyurethan, Polyacrylat, insbesondere Copolymere aus Acrylnitril, Styrol, Acrylestern (z. B. Typen des LURAN und LURAN S.). Geeignet sind natürlich auch Blends verschiedener Thermoplate, z. B. aus Polycarbonat und Polybutylenterephthalat. Ebenso kommen Gemische der genannten Stoffe in Betracht. Die Foliendicke kann zwischen 10 und 1000 µm,  
20 vorzugsweise 10 bis 500 µm, höchst bevorzugt 20 bis 250 µm, betragen und richtet sich nur nach praktischen Aspekten für die Verarbeitung.

Neben den genannten Materialien können auch freitragende Lackfilme als Trägerschicht dienen. Solche Lackschichten sind z. B. in der DE 195 35 934  
25 beschrieben.

Auf die Schicht auf Basis der beschriebenen Pulverlacke oder Pulverlackdispersionen kann eine transparente Kunststoffolie aufgetragen werden. Im Prinzip können hier die Materialien eingesetzt werden, die auch  
30 für die Trägerfolie geeignet sind. Aus Kostengründen werden Polyolefinfolien bevorzugt.



5

Die erfindungsgemäß beschichteten Folien lassen sich zusammenrollen. Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert werden. Aus diesem Grunde müssen die erfindungsgemäß eingesetzten Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

10

Es ist erfindungsgemäß vorgesehen, im unverarbeiteten Zustand der Folie keinen geschlossenen Schichtfilm aus ihrem Pulverlack oder der Pulverklarlackdispersion zu erzielen, sondern eine möglichst dichte Packung von Materialteilchen mit mittleren Durchmessern kleiner 50 µm, vorzugsweise kleiner 15 µm, besonders bevorzugt kleiner 10 µm auf die Folie oder auf eine mit einer pigmentierten Schicht auf Basis eines Flüssiglacks versehenen Folie zu applizieren. Die Materialteilchen haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C und sind soweit miteinander versintert (an den Berührungspunkten punktuell verklebt), daß die beschichtete Folie problemlos aufwickelbar ist.

20

Demgemäß liegen der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion vorzugsweise in gesinterter, teilvernetzter oder – im Falle der Pulverlackdispersion – getrockneter Form vorliegen.

25

Beim Verarbeiten kann die Folie auch bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Teilchen verformt werden. Dabei können die miteinander punktuell verklebten Teilchen an ihren Kontaktpunkten getrennt werden. Bei lokal auftretenden starken Verformungen können dann auch makroskopische, visuell wahrnehmbare Risse in der Schicht auftreten. Da es sich in diesem Zustand noch um ein völlig unvernetztes Material handelt, können die Risse dann durch Zuführung thermischer Energie durch das zerfließende Material

30



5 geschlossen werden (beim Anwenden der Folie zur Dekoration von thermoplastischen Kunststoffteilen geschieht das vorzugsweise bereits in der Spritzgußform durch die warme Kunststoffmasse). In diesem Zustand kann dann auch die Endhärtung des Materials erfolgen. Diese kann wahlweise durch eine thermisch (katalysiert oder nicht) ablaufende chemische Vernetzung erfolgen (bevorzugt Additionsreaktionen ohne nennenswerte Emissionen von z. B. Verkappungsagentien). Die thermische Vernetzung kann vorzugsweise bereits in der Spritzgußform erfolgen und/oder durch Einwirkung heißer Medien (z. B. Umluft) des fertig folierten Formteils. Im Ergebnis erhält man ausgehärtete Filme mit ausgezeichnetem  
10 Appearance (Oberflächenglätte, Glanz) und sehr guten Gebrauchseigenschaften (entsprechend bekannter OEM-Klarschichttechnologien).

20 Die Folien können im Prinzip auch auf alle Formteilrohlinge, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien, von Haushaltsgeräten, z.B. Kühlschränken, Waschmaschinen, Geschirrspülmaschinen geeignet sind, aufgebracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche  
25 aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatierung vorbehandelt sein.

Die wie oben beschrieben hergestellten beschichteten Folien können auf die Oberfläche eines Formteilrohlinges, d.h. eines noch nicht verformten Substrats, vorzugsweise Metallblech, laminiert werden. Hierbei kann  
30 zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend verformt, schließlich verfilmt und gehärtet werden.





- 5 Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z.B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnde Gruppen aufweisenden
- 10 Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.



## 5 Ausführungsbeispiele

### 1. Herstellung des Acrylatharzes

21,1 Teile Xylol werden vorgelegt und auf 130°C erwärmt. Zu der Vorlage werden bei 130°C binnen 4 h über zwei getrennte Zulaufbehälter Initiator: 4,5 Teile TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) gemischt mit 4,86 Teilen Xylol und Monomere: 10,78 Teile Methylmethacrylat, 25,5 Teile n-Butylmethacrylat, 17,39 Teile Styrol und 23,95 Teile Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wird auf 180°C erwärmt und im Vakuum < 100 mbar das Lösemittel abgezogen.

#### 1.1. Herstellung des Pulverklarlackes

77,5 Teile Acrylatharz, 18,8 Teile Dodecandicarbonsäure (s. Härter), 2 Teile Tinuvin 1130 (UV-Absorber), 0,9 Teile Tinuvin 144 (HALS), 0,4 Teile Additol XL 490 (Verlaufsmittel) und 0,4 Teile Benzoin (Entgasungsmittel) werden innig auf einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert, auf einer Hosohawa ACM 2-Mühle vermahlen und über ein 125 µm Sieb abgesiebt.

#### 1.2. Herstellung der Dispersion

In 400 Teile entsalztes Wasser werden 0,6 Teile Troykyd D777 (Entschäumer), 0,6 Teile Orotan 731 K (Dispergierhilfsmittel), 0,06 Teile Surfinol TMN 6 (Netzmittel) und 16,5 Teile RM8 (Rohm & Haas, nichtionischer Assoziativ-Verdicker auf Polyurethanbasis) dispergiert. Dann werden in kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal 0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731 K, 0,06 Teile Surfinol TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert. Abschließend werden in



5        kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlackes eingeührt. Das Material wird in einer Sandmühle 3,5 h gemahlen. Die abschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße beträgt 4 µm. Das Material wird durch einen 50 µm Filter filtriert und abschließend werden 0,05 % Byk 345 (Verlaufsmittel) zugesetzt .

10

### 1.3. Applikation der Dispersion

Die Slurry wird auf mit Wasserbasislack beschichteten Stahltafeln mittels einer Becherpistole appliziert. Das Blech wird 5 min bei 15        Raumtemperatur und 5 min bei 60°C abgelüftet. Anschließend wird bei einer Temperatur von 140°C das Blech 30 min. eingebrannt.

Bei 40 µm Schichtdicke wird ein hochglänzender Klarlack-Film mit MEK-Beständigkeit (> 100 Doppelhübe) hergestellt.

20

Der Klarlack-Film weist eine gute Schweißwasserbeständigkeit auf.

## 2. Herstellung einer mit Klarschichtmittel beschichteten Folie

### 25    2.1 Mit Polymer beschichtete Folie

Eine 400 µm dicke Folie aus Acrylnitri-Styrol-Acrylester-Copolymer (LURAN S 797, BASF AG) wird mit einem handelsüblichen Wasserbasislack für Automobilbeschichtungen (...) mittels 30        Walzenauftrag beschichtet und durch Passieren eines segmentierten Konvektionsofens mit erwärmter Luft eines Temperaturgradienten von 40 bis 100°C und einer Aufenthaltsdauer von zwei Minuten so getrocknet, daß ein klebfreier Film ohne duroplastische Vernetzung vorliegt. Die Trockenfilmschichtdicke beträgt 50 µm. Auf die so erhaltene 35        Basisschicht wird die in 1.2 erhaltene Suspension durch



5 Walzenrakelauftrag beschichtet. Das Abdunsten des Wassers und das  
punktuelle Verkleben der getrockneten Polymerteilchen erfolgt beim  
zweiminütigen Passieren eines segmentierten Konvektionsofens  
dessen Luft einen Temperaturgradienten zwischen 50 und 100°C  
aufweist. Es resultiert eine blockfreie und nicht fließende Folie mit einer  
10 70 µm dicken, nichttransparenten, weißen Klarschicht, die wickelbar  
und lagerfähig ist.

## 2.2 Verformung und Aushärtung der Folie

Die Folie wird bei Raumtemperatur mit der unbeschichteten Seite über  
15 einen Zylinder gebogen. Die verformte Folie bleibt rissfrei  
(Zylinderdurchmesser  $\geq 10$  cm) oder weist zunehmend  
makroskopische Risse in der weißen Klarschicht auf  
(Zylinderdurchmesser  $< 10$  cm). Nach dreißigminütigem Aufenthalt in  
einem Umluftofen mit 150°C heißer Luft sind in jedem Fall alle Risse  
20 zugeflossen und man erhält eine glatt verlaufene, transparente  
Klarschicht ohne Fehlstellen, mit hohem Glanz ( $\geq 85$  Einheiten bei 20°  
Beobachtungswinkel und geringem Schleier ( $\leq 30$  Einheiten bei 20°  
Beobachtungswinkel)

## 2.3 Gebrauchseigenschaften der gehärteten Folie

Der Film wird durch 24-stündiges Einwirken von Benzin bei  
Raumtemperatur visuell im Erscheinungsbild nicht verändert. Auf  
Stahlblech applizierte Folienaufbauten weisen Beständigkeiten  
gegenüber Baumharz, Teer und 1proz. Schwefelsäure von  
30 typischerweise 38°C, 42°C bzw. 40°C auf (Temperatur des  
Gradientenofen, bei der Markierungen im Film sichtbar werden). Eine  
zehntägige Lagerung bei 40°C und 95% relative Luftfeuchte ergibt





- 5        keine visuelle Änderung des Films sowie keinen Haftungsverlust nach  
einstündiger Regeneration der Filme an der Raumluft.

10



5

## Patentansprüche

1. Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine  
darauf aufgebrachte Lackschicht, dadurch gekennzeichnet, daß  
10 wenigstens eine thermisch härtbare Schicht auf Basis eines  
Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack  
bzw. das Polymer des Pulverlacks oder der Pulverlackdispersion einen  
15 Schmelzpunkt von 50 bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 100°C,  
aufweisen.
3. Folie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Pulverlack oder die Pulverlackdispersion in Form einer  
20 gesinterten, teilvernetzten und/oder getrockneten Schicht vorliegen.
4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
sie wenigstens eine Schicht auf der Basis eines Flüssiglacks aufweist.
- 25 5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
die mit den Lacken zu beschichtende Trägerschicht ein Kunststoff,  
vorzugsweise eine thermoplastisch formbarer Kunststoff, oder ein  
freitragender Lackfilm ist.
- 30 6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  
sie wenigstens eine Schicht aus einer Füllerzusammensetzung  
aufweist.



- 5     7.     Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß  
auf die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer  
Pulverlackdispersion eine abziehbare Folie aufgebracht ist.
8.     Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß  
10     -     die Trägerschicht eine Dicke von 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 bis  
500 µm aufweist  
-     die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks eine Dicke 15 bis 200 µm,  
vorzugsweise 50 bis 100 µm aufweist und  
-     die Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer  
15     Pulverlackdispersion eine Dicke von 30 bis 200 µm, vorzugsweise 50  
bis 100 µm aufweist.
9.     Verfahren zur Herstellung der beschichteten Folie nach einem der  
Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Trägerschicht  
20     oder auf die Schicht auf Basis eines Flüssiglacks ein Pulverlack oder  
eine Pulverlackdispersion aufgebracht wird, der Pulverlack angesintert  
oder die Pulverlackdispersion getrocknet wird und ggf. eine abziehbare  
Folie aufgebracht wird.
- 25     10.     Formteile, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Folie nach einem  
der Ansprüche 1 bis 8 beschichtet sind.
11.     Verfahren zur Beschichtung von Formteilen, dadurch gekennzeichnet,  
daß eine Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 aufgetragen wird  
30     und anschließend die Schicht auf Basis des Pulverlacks oder der  
Pulverlackdispersion vernetzt wird, wobei die Vernetzung  
vorzugsweise durch Wärmezufuhr oder Strahlung erfolgt.



5

12. Verwendung der Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung von Formteilen, vorzugsweise Fahrzeugkarosserien und Haushaltsgeräten.





5

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie umfassend wenigstens eine Trägerschicht und wenigstens eine darauf aufgebrachte Lackschicht, wobei  
10 wenigstens eine Schicht auf Basis eines Pulverlacks oder einer Pulverlackdispersion vorhanden ist



5

### Folie und deren Verwendung zur Beschichtung von Formteilen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Folie mit wenigstens einer  
10 Trägerschicht und wenigstens einer Lackschicht.

Die Anwendung von Folien zur Beschichtung von Automobilaussenteilen ist insbesondere durch Fortschritte in der Thermoverformung und in der Technik der „In Mold Decoration“ von Kunststoffformteilen von zunehmendem Interesse. (E. Bürkle in Kunststoffe 87 (1997), 320-328; Modern Plastics  
15 International Band 11, 1997, 33-34, G. Steinbichler und J. Gießauf in Kunststoffe 87 (1997), 1262-1270).

Stand der Technik sind mehrschichtige Folien, deren Klarschicht aus thermoplastischen Polymeren, z. B. Polyvinylidenfluorid (PVdF) besteht.  
20 Solche Folien sind beispielsweise als „In-Mold Surfacin Film“ von 3M/REXAM kommerziell erhältlich. In WO94/09983 und EP 361823 /AVERY DENNISO Corp.) sind mehrschichtige Folien beschrieben, deren Klarschichten aus PVdF / Polyacrylat-Mischungen bestehen und deren pigmentierten Farbschichten auf Basis PVdF oder Polyvinylchlorid über eine  
25 Verbindungsschicht bzw. direkt darauf appliziert sind. Über eine Klebeschicht werden diese Verbünde auf das zu folierende Formteil appliziert, nachdem zuvor eine optionale Trägerschicht entfernt wurde. Nachteilig ist bei diesen Folien der hohe Halogengehalt von ca. 60 Gew.-% (Ökologie und Preis) sowie die unzureichenden Gebrauchseigenschaften der sehr weichen  
30 Klarschichten. Zudem werden die PVdF-basierenden Schichten mangels ausreichender Extrudiergängigkeit bevorzugt aus organischer Lösung heraus appliziert, was zu einer vorgegebenen Beschichtungsfolge von 1. Klarschicht, 2. Basisschicht zwingt, um Anlösungserscheinungen in der einer zuerst

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**